

*Parijs 1971*

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.

Articles principaux  
recouvrant en partie

la T H È S E présentée  
pour l'obtention  
du titre de DOCTEUR D'UNIVERSITÉ  
de l'UNIVERSITÉ Paris VI

Par Mr. Patrick BEAUPIED

Sujet de la thèse : Recherches sur le craquage thermique des  
oléfinés à longues chaînes.

soutenue le : 26 Mai 1971

devant la Commission d'examen composée de :

- |                     |           |
|---------------------|-----------|
| - Mr. P. CADIOT     | Président |
| - Mr. F. COUSSEMANT | Examineur |
| - Mr. P. RUMPF      |           |
| - Mr. B. BLOURI     |           |



**SUR LE CRAQUAGE DES OLÉFINES  
EN VUE DE LA PRÉPARATION DE DIÈNES  
A LONGUES CHAINES.**

**I. — PYROLYSE D'OLÉFINES PURES  
OU PARTIELLEMENT ISOMÉRISÉES,**

par

Patrick BEAUPIED et Byouk BLOURI.



- (2) J. C. POMMIER et J. VALADE, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 975.
- (3) H. G. KUIVILA et O. F. BEUMEL Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 1246.
- (4) M. PEREYRE et J. Y. GODET, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3653.
- (5) A. J. BLOODWORTH et A. G. DAVIES, *Organotin Compounds*, A. K. Sawyer, ed., Marcel Dekker, New York, 1971, vol. 1, p. 153.
- (6) a) W. P. NEUMANN et E. HEYMANN, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, **2**, 100; — b) W. P. NEUMANN et E. HEYMANN, *Annalen*, 1965, **683**, 11.
- (7) a) H. G. KUIVILA, *Advances in Organometallic Chemistry*, F. G. A. Stone et R. West eds, Academic Press, New York, 1964, vol. 1, p. 47; — b) H. G. KUIVILA, W. RAHMANN et R. H. FISH, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 2835; — c) R. H. FISH, H. G. KUIVILA et I. J. TYMINSKI, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5861.
- (8) M. CHEREST, H. FELKIN et N. PRUDENT, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2199.
- (9) M. CHEREST et H. FELKIN, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2205.
- (10) M. CHEREST et H. FELKIN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 383.
- (11) E. L. ELIEL et Y. SENDA, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 2411.
- (12) J. DALE, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 3373.
- (13) J. FICINI et A. MAUJEAN, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 219.
- (14) G. S. HAMMOND, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 334.
- (15) H. C. BROWN et K. ICHIKAWA, *Tetrahedron*, 1957, **1**, 221.
- (16) A. V. KAMERNITZKY et A. A. AKHREM, *Tetrahedron*, 1962, **18**, 705.
- (17) J. C. RICHER, *J. org. Chem.*, 1965, **30**, 324.
- (18) E. C. ASHBY, J. P. SEVENAIRE et F. R. DOBBS, *J. org. Chem.*, 1971, **36**, 197.
- (19) J. P. QUINTARD, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle*, Bordeaux, 1970.
- (20) R. A. MORE O' FERRALL, *J. chem. Soc. (B)*, 1970, p. 785.
- (21) M. PEREYRE et J. VALADE, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1928.
- (22) Y. ODIC et M. PEREYRE, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **269**, 469; — Y. ODIC, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1971.
- (23) K. ITOI, Brevet français n° 1368522, C.A., 1965, **62**, 2794; — K. ITOI et S. KUMANO, *Nogyo Kagaku Zasshi*, 1967, **70**, 82.
- (24) G. L. GRADY et H. G. KUIVILA, *J. org. Chem.*, 1969, **34**, 2014.
- (25) J. C. LAHOURNÈRE et J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **22**, C<sub>9</sub>.
- (26) J. SIPOS, J. KRUPICKA, M. TICHY et J. SICHER, *Coll. czech. chem. Comm.*, 1962, **27**, 2079.
- (27) J. C. RICHER et G. PERRAULT, *Canad. J. Chem.*, 1965, **43**, 18.
- (28) G. PANNETIER et P. SOUCHAY, *Chimie Générale* (cinétique chimique), Masson et Cie, Paris, 1964.
- (29) P. D. BARTLETT et T. FUNAHASHI, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 2596.

### N° 319. — Sur le craquage des oléfines en vue de la préparation de diènes à longues chaînes.

#### I. — Pyrolyse d'oléfines pures ou partiellement isomérisées,

par Patrick BEAUPIED (\*) et Byouk BLOURI.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, CNRS, 94-Thiais.)

(Manuscrit reçu le 8.11.71.)

Étude du craquage thermique des oléfines à longues chaînes de 12 et 15 carbones à doubles liaisons terminales ou non terminales. A des températures relativement basses, entre 500 et 580°, on observe une scission sélective au niveau du carbone allylique avec formation de deux molécules d'oléfines. Avec l'élévation de la température, l'influence de la double liaison diminue et le craquage thermique permet d'obtenir un mélange d'oléfines à plus courtes chaînes et des diènes. Une élévation plus importante de la température favorise le craquage des oléfines en hydrocarbures gazeux et la déshydrocyclisation thermique des diènes formés.

Industriellement, le craquage thermique constitue une des méthodes les plus intéressantes pour transformer les hydrocarbures paraffiniques du pétrole en matières premières plus réactives.

Par craquage thermique de mélanges complexes d'hydrocarbures du pétrole, notamment en présence d'un excès de vapeur d'eau (« steam cracking »), on obtient des mélanges d'oléfines et paraffines gazeuses qui sont fractionnés par distillation sous pression. Ce sont ces oléfines gazeuses pures qui constituent les principales matières premières de l'industrie pétrochimique.

Actuellement, on sait aussi extraire les hydrocarbures normaux des fractions du pétrole et le craquage thermique contrôlé de ces hydrocarbures peut aboutir aux  $\alpha$ -oléfines à longues chaînes, excellentes matières premières pour la synthèse des composés ayant un groupement fonctionnel au bout d'une chaîne normale d'atomes de carbone. Ces composés ont de grands débouchés dans la fabrication industrielle et la commercialisation des agents tensioactifs biodégradables à 100 %, des plastifiants, etc... La possibilité d'obtenir des  $\alpha$ -oléfines directement à partir des paraffines à longues chaînes a été prédite par RICE dès 1933 (1), confirmée par GEENSFELDER (2) et ensuite par PAULIS (3).

Cependant, pour l'identification précise et le dosage de tous les produits de craquage des paraffines à longues chaînes, il a fallu attendre la mise au point d'une tech-

nique analytique aussi efficace qu'est aujourd'hui la chromatographie en phase gazeuse (4).

Actuellement, le craquage ménagé des mélanges de paraffines en  $\alpha$ -oléfines à longues chaînes peut être considéré comme une méthode de préparation industrielle. La société Shell a entrepris en France l'installation d'importantes unités pour le craquage thermique de paraffines purifiées par la méthode de complexation avec l'urée.

Dans notre Centre de Recherche, une autre méthode de craquage des paraffines, purifiées ou non purifiées, a été mise au point (5, 6).

Par craquage des  $\alpha$ -oléfines ou de mélanges d' $\alpha$ -oléfines et paraffines lourdes, on peut obtenir des  $\alpha$ -oléfines ayant une chaîne plus courte que celle de l'hydrocarbure éthylénique de départ et aussi des diènes à doubles liaisons terminales. Ces diènes  $\alpha, \omega$  sont facilement transformables en composés à chaîne normale possédant deux groupements fonctionnels terminaux; ils constituent donc de précieux intermédiaires pour la synthèse des fibres du type « polyamide » ou « polyester » et depuis la découverte du Nylon 66, on a mis au point diverses méthodes de préparation de ces corps à partir de matières premières d'origine animale, végétale ou minérale.

Actuellement, à partir des hydrocarbures du pétrole, on prépare surtout des diacides et diamines à 6 atomes de carbone.

Cependant, par oligomérisation du butadiène en présence des catalyseurs organométalliques du type « Ziegler-Wilke », on obtient des cycles à 8, 12 ou 16 atomes de carbone et l'ouverture réductrice de ces cycles permet d'accéder aux diènes à 8, 12 ou 16 atomes de carbone.

(\*) Première partie de la rédaction abrégée de la thèse de doctorat de Patrick BEAUPIED, soutenue le 26 mai 1971 à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris VI.

L'addition radicalaire de divers groupements fonctionnels, la synthèse « oxo » ou d'autres réactions, offrent la possibilité de transformer ces diènes  $\alpha, \omega$  en composés normaux à groupements fonctionnels terminaux, tels que les diacides, dialcools ou diamines.

En liaison avec les travaux sur l'introduction de groupements fonctionnels aux extrémités de chaînes hydrocarbonées, effectués par l'équipe de pétrochimie du Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée du CNRS, nous avons étudié le « craquage contrôlé » des oléfines à longues chaînes et à doubles liaisons terminales ou non terminales en vue d'obtenir des liquides riches en diènes  $\alpha, \omega$ .

Nous avons étudié également le craquage de mélanges d' $\alpha$ -oléfines de 15 à 18 carbones et de mélanges d'oléfines et paraffines à très longues chaînes, constituant le résidu du craquage contrôlé des paraffines de masses moléculaires très élevées (\*).

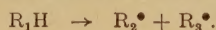
### Recherches antérieures sur la pyrolyse d'hydrocarbures aliphatiques à longues chaînes.

#### Hydrocarbures saturés.

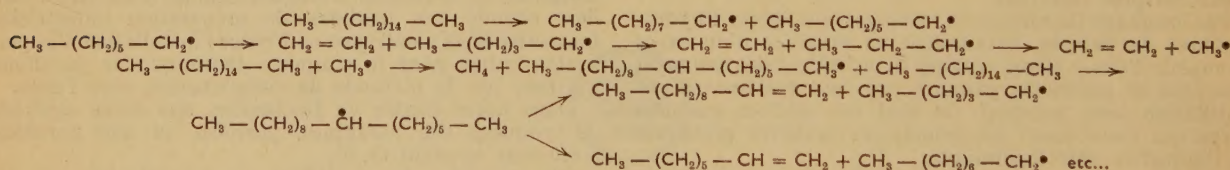
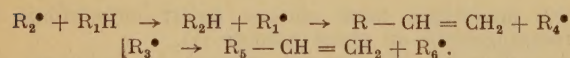
Dans l'ordre chronologique et en raison de leur importance, il convient de citer en premier lieu les travaux, sur la pyrolyse des hydrocarbures purs à longues chaînes, de H. GAULT et coll. (7, 8). Au cours de leur étude du craquage de l'hexadécane et de l'hexadécène, ils ont constaté que les produits obtenus n'étaient pas très différents et que la double liaison terminale n'avait pas une grande influence.

Pour le craquage thermique des hydrocarbures aliphatiques, RICE a proposé un mécanisme réactionnel radicalaire (1). Son hypothèse, modifiée ensuite par KOSSIAKOFF et lui-même (9), peut être résumée comme suit :

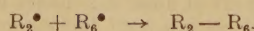
#### 1) Amorçage (initiation)



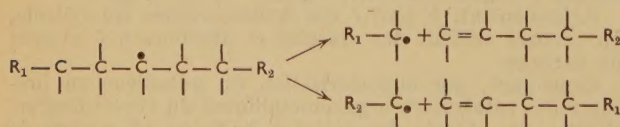
#### 2) Propagation



#### 3) Interruption

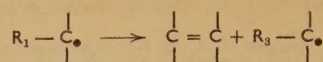


La dissociation d'un radical pour former un autre radical et une molécule d'oléfine est fort probable puisque l'énergie libérée par la formation de la double liaison (52,8 kcal par mole) peut participer à la rupture d'une liaison C-C située en position  $\beta$  par rapport à l'électron non apparié :



(\*) Ces résultats feront l'objet d'un prochain mémoire.

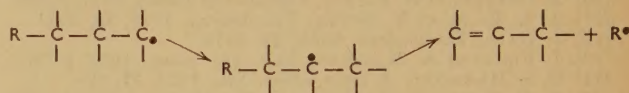
Le radical résultant peut, soit se briser à son tour en donnant une nouvelle molécule d'oléfine et un nouveau radical libre :



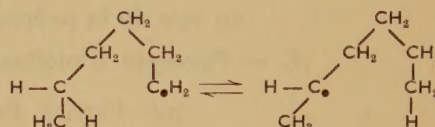
soit attaquer une autre molécule si sa chaîne est courte (inférieure à 4 carbones) :



Il peut également s'isomériser en radical plus stable avant de subir le craquage selon la règle de  $\beta$ -scission :



Cette isomérisation est particulièrement facile si la chaîne possède au moins 6 atomes de carbone, car dans ce cas, un repliement de la chaîne sur elle-même facilite le transfert d'un atome d'hydrogène (16).



D'après cette règle, la chaîne hydrocarbonée qui a perdu un atome d'hydrogène se coupe en une molécule d' $\alpha$ -oléfine et un radical libre. Ce dernier continue à se scinder en petites molécules d'oléfines jusqu'à formation d'un radical primaire à petit nombre d'atomes de carbone; ce dernier attaque une molécule vierge et la série de réactions recommence.

On aboutit ainsi à des mélanges liquides renfermant toute la gamme des  $\alpha$ -oléfines homologues et à des mélanges gazeux contenant des oléfines et des hydrocarbures saturés. Telles seraient les réactions primaires du craquage selon TROPSCH et EGLOFF (10).

A partir de l'hexadécane, on obtient par exemple :

RICE et TELLER (11) ont poursuivi leur étude du mécanisme des réactions de craquage avec des composés aliphatiques ayant un hétéroatome. Ils pensent que les radicaux libres attaquent de préférence des atomes positifs accepteurs d'électrons, tels que les atomes d'hydrogène, et que l'attaque des atomes négatifs tels que l'oxygène ou le chlore est peu probable. Une liaison double ou triple peut être également attaquée.

GREENSFELDER, VOGEL et GOOD (2) ont étudié le craquage du dodécane, du méthyl-2 undécane et surtout de l'hexadécane en présence de quartz concassé, de silicagel pur, de charbon actif ou d'alumine activée.

Dans le craquage autothermique des huiles lourdes de pétrole, H. GAULT et B. BLOURI (13) ont mis en évidence l'influence de la nature des parois, grâce à l'utilisation d'un four à chemise intérieure interchangeable. Les tubes en acier favorisent considérablement la formation des dépôts de carbone.

En ce qui concerne les réactions d'amorçage, plusieurs techniques sont susceptibles de produire des radicaux libres.

On peut envisager l'addition de certains produits tels que le brome ou l'oxygène. Par exemple, 1 % de brome favorise les réactions de craquage, mais davantage les réactions secondaires d'isomérisation et de déshydrogénation. D'autres produits fournissant des radicaux libres sont inactifs. On sait, en effet, que les radicaux libres stables à des températures relativement élevées, tels que le triphénylméthyle, les peroxydes de benzoyle ou de butyle tertiaire n'ont pas assez d'affinité disponible pour déclencher la chaîne de réactions radicalaires qui intervient dans la pyrolyse des hydrocarbures saturés normaux.

L'hydrogène atomique et les radicaux méthyle ou éthyle, moins stables mais plus actifs, devront se former à l'intérieur même du four et à la température de pyrolyse.

On peut aussi songer à produire des radicaux libres par action de décharges électriques, de rayons ultraviolets de très courtes longueurs d'onde (environ 1 300 Å), ou par action de la chaleur.

Parmi ces trois modes d'activation, c'est le processus thermique qui est le plus intéressant. Mais une élévation de la température au-delà de 550° favorise l'isomérisation et la ramification des oléfines formées, ainsi que leur déshydrogénation et la formation de carbures saturés par transfert d'atomes d'hydrogène.

Dans notre laboratoire, on a préparé des  $\alpha$ -oléfines à longues chaînes à partir de mélanges de paraffines de 13 à 17 carbones et de 24 à 28 carbones, en employant des fours munis d'une zone surchauffée par une résistance électrique externe, ou par oxydation ménagée d'un mélange d'air et de propane (14, 15). Dans ces fours, la formation des radicaux libres est réalisée à une température supérieure à celle de la propagation des réactions de craquage productrices d' $\alpha$ -oléfines.

### Hydrocarbures non saturés.

Il y a très peu de travaux relatifs au craquage des oléfines à longues chaînes, dans le but d'obtenir des diènes  $\alpha, \omega$  ayant des longueurs de chaîne supérieures à 5 carbones.

Les premiers travaux consacrés aux diènes à doubles liaisons terminales furent ceux de G. MERSEREAU en 1918 (17), qui obtint des dioléfines en craquant des paraffines. Il préconisait un temps de contact précis.

En 1936, TROPSCH, PARRISH et EGLOFF (18) indiquent une préparation du butadiène à partir du butène-2 à haute température et sous pression réduite (1 100° et 50 mm de mercure). Dans ces conditions expérimentales, la méthode est limitée à cause des réactions secondaires (polymérisations, isomérisations).

WHEELER et WOOD (19) en 1939 mentionnent également une méthode industrielle de préparation du butadiène par craquage du butène-2 entre 600 et 900° avec des temps de contact variant de 10 à 20 s; cette méthode donne de faibles rendements (0,4 à 1,7 % de butadiène par passe).

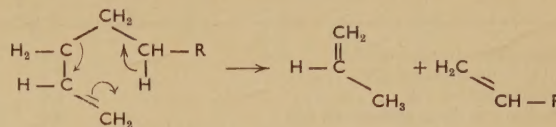
En 1943, FROLICH, WESFIELD et BYRON (20) relatent aussi la même méthode de préparation du butadiène, mais avec des rendements de l'ordre de 36 % à 797°, avec des temps de contact de 15 centièmes de seconde.

En 1947, F. O. RICE décrit la possibilité (21) de fabriquer du butadiène à partir du pentène-1 à 740° (sous dépression, avec un temps de contact limite de 6 centièmes de seconde): les rendements en butadiène sont de 39 %.

En 1959, la Goodyear Company (22) met au point un procédé de craquage thermique pour la fabrication d'isoprène à partir d'oléfines ramifiées (méthyl-2 pentène-2).

L'étude la plus importante, relative au craquage des  $\alpha$ -oléfines à longues chaînes, a été faite en 1963 par D. B.

MILLER (23). Il compare les résultats des craquages de l'hexadécane et de l'hexadécène-1. Il a isolé par voie chimique des diènes  $\alpha, \omega$  obtenus par craquage de l'hexadécène-1. Il a proposé un mécanisme réactionnel faisant intervenir la formation d'un intermédiaire pseudo-cyclique: on aboutit ainsi à une autre molécule d' $\alpha$ -oléfine et à du propène:



K. J. FRECH en 1963 (24) a mis au point une méthode industrielle de craquage d'oléfines. Il a utilisé des agents chimiques provoquant la formation de radicaux  $HS^{\bullet}$ , des mercaptans, de l'hydrogène sulfuré. Ce procédé est limité à l'emploi d'oléfines ramifiées n'ayant pas plus de 6 carbones et vise l'obtention de butadiène et d'isoprène.

### Exposé des résultats.

#### A. — $\alpha$ -Oléfines.

##### Essais comparatifs de craquage du dodécane et du dodécène-1 dans un four simple.

Dans le four n° 1 (voir partie expérimentale), nous avons étudié l'influence de la température sur la composition des produits de craquage du dodécane et du dodécène-1.

En maintenant constants les autres paramètres, nous avons fait varier la température de craquage de 460 à 640°. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux Ia et Ib.

Dans le cas du dodécane, les produits de craquage liquides sont essentiellement des alcènes-1. Le taux de ces oléfines augmente en fonction de la température, passe par un maximum, puis décroît quand apparaissent les réactions secondaires de ramification, d'isomérisation et surtout d'aromatisation. Le volume des gaz de craquage augmente également en fonction de la température. Ils sont constitués principalement par le méthane et l'éthane, l'éthylène, le propène et des butènes. La figure 1 représente la variation, en fonction de la température, des taux d'alcènes-1 des mélanges liquides et des quantités des gaz de craquage formés.

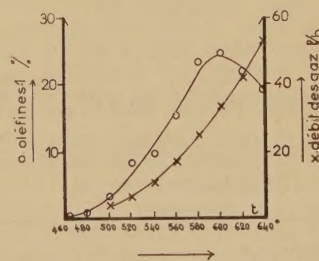


Fig. 1.

Dans le cas du dodécène-1, les produits liquides du craquage sont essentiellement constitués par des alcènes-1 et le taux des produits de craquage augmente également avec l'élévation de la température, mais nous observons une grande différence dans la répartition de ces produits. En effet, lors du craquage du dodécane, à part la formation de quantités d'undécène-1 réduites par la nécessité de rupture d'une liaison C — C terminale, on a une répartition à peu près égale pour les autres alcènes-1.

TABLEAU 1a

*Craquage du dodécane dans le four simple n° 1.*

Débit du dodécane: 10,6 g/h; débit du gaz porteur: 7 l/h; volume du réacteur: 440 cm<sup>3</sup>.

| N° de l'essai                                       |                          | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|-----------------------------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Température du four en °.....                       |                          | 460  | 480  | 500  | 520  | 540  | 560  | 580  | 600  | 620  | 640  |
| Débit des liquides en g/h .....                     |                          | 7,5  | 7,2  | 6,5  | 4,6  | 3,9  | 3,2  | 2,9  | 2,2  | 1,9  | 1,5  |
| Débit des gaz en l/h .....                          |                          | 1,0  | 1,2  | 3,4  | 7,0  | 12,5 | 13,6 | 14,4 | 15,0 | 17,2 | 20,3 |
| Poids des gaz de craquage en g/h .....              |                          | 3,0  | 3,0  | 4,3  | 5,9  | 6,6  | 7,4  | 7,6  | 8,4  | 8,7  | 9,0  |
| Composition<br>gaz en vol.<br>%                     | Azote .....              | 98,0 | 97,6 | 97,0 | 93,0 | 91,5 | 87,6 | 79,5 | 75,5 | 66,5 | 61,3 |
|                                                     | Hydr. éthyléniques ..... | 1,0  | 1,3  | 1,6  | 4,2  | 4,8  | 7,6  | 12,1 | 14,6 | 19,4 | 25,3 |
|                                                     | Hydr. saturés .....      | 0,7  | 0,9  | 1,2  | 2,6  | 3,3  | 4,5  | 7,4  | 8,9  | 12,7 | 10,9 |
|                                                     | Hydrogène .....          | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,4  | 0,4  | 1,0  | 1,0  | 1,4  | 2,5  |
| Composition<br>des hydrocarbures liquides<br>en v % | Hydr. non transformés .  | 99,5 | 99,0 | 97,7 | 90,2 | 90,2 | 84,9 | 76,7 | 74,5 | 74,5 | 71,9 |
|                                                     | Alcènes-1 .....          | T    | T    | 2,3  | 9,8  | 9,8  | 15,1 | 23,3 | 23,7 | 18,3 | 17,6 |
|                                                     | Aromatiques .....        |      |      |      |      |      |      | T    | 1,8  | 7,2  | 10,5 |

*Analyse des produits.*

|                                                                    |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Composition<br>des<br>hydrocarbures<br>gazeux en<br>vol. %         | Méthane.....           | 19,7 | 20,7 | 22,0 | 23,3 | 24,5 | 23,5 | 22,8 | 25,7 | 28,0 | 23,7 |
|                                                                    | Éthane.....            | 19,2 | 19,3 | 19,5 | 15,5 | 16,5 | 14,0 | 13,2 | 11,5 | 10,7 | 6,2  |
|                                                                    | Éthylène.....          | 26,8 | 27,2 | 28,7 | 33,3 | 32,5 | 38,8 | 32,6 | 34,7 | 36,4 | 35,5 |
|                                                                    | Propane.....           | 4,4  | 2,4  | 1,6  | 0,8  | 0,8  | 0,4  | 2,0  | 0,8  | 0,9  | 0,4  |
|                                                                    | Propène.....           | 13,5 | 14,3 | 14,1 | 15,0 | 15,3 | 17,8 | 15,5 | 17,4 | 16,1 | 11,5 |
|                                                                    | Butènes.....           | 10,6 | 9,3  | 9,0  | 7,6  | 7,2  | 5,2  | 7,7  | 7,3  | 5,3  | 10,7 |
|                                                                    | Butadiène.....         | T    | T    | T    | T    | T    | T    | 1,6  | 2,2  | 2,3  | 5,4  |
|                                                                    | Méthyl-2 butène-1..... | 5,8  | 6,4  | 4,8  | 4,3  | 3,0  | T    | 4,4  | T    | T    | 6,2  |
| Composition détaillée<br>des hydrocarbures<br>liquides non saturés | Pentène-1.....         |      | T    | T    | 0,4  | 0,5  | 0,8  | 1,6  | 1,5  | 0,4  | 1,0  |
|                                                                    | Hexène-1.....          |      | T    |      | 1,3  | 1,3  | 2,3  | 4,0  | 3,8  | 1,5  | 2,2  |
|                                                                    | Heptène-1.....         |      | T    |      | 0,4  | 1,7  | 1,5  | 2,4  | 4,0  | 4,6  | 2,6  |
|                                                                    | Octène-1.....          | T    | T    | 0,5  | 1,8  | 2,0  | 3,0  | 4,0  | 4,4  | 3,6  | 3,2  |
|                                                                    | Nonène-1.....          | T    | T    | 0,5  | 1,7  | 1,8  | 3,0  | 4,0  | 4,2  | 4,3  | 3,4  |
|                                                                    | Décène-1.....          | T    | T    | 0,5  | 2,2  | 2,0  | 2,6  | 4,1  | 3,7  | 3,8  | 4,0  |
|                                                                    | Undécène.....          | T    | T    |      | 0,7  | 0,7  | 1,0  | 1,6  | 1,5  | 2,1  | 1,0  |
|                                                                    |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <i>Aromatiques :</i>                                               |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | Benzène.....           |      |      |      |      |      |      |      | 1,0  | 2,8  | 3,2  |
|                                                                    | Toluène.....           |      |      |      |      |      |      |      | 0,8  | 4,4  | 7,3  |

T : Traces.

TABLEAU 16

*Craquage du dodécène dans le four simple n° 1.*

Débit du dodécène : 10,6 g/h; débit du gaz porteur : 7 l/h; volume du réacteur : 440 cm<sup>3</sup>.

| N° de l'essai                         |                                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|---------------------------------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Température du four en ° .....        |                                    | 460  | 480  | 500  | 520  | 540  | 560  | 580  | 600  | 620  | 640  |
| Débit des liquides en g/h .....       |                                    | 7,8  | 7,5  | 6,8  | 5,3  | 4,6  | 3,7  | 3,2  | 2,8  | 2,1  | 1,9  |
| Débit des gaz en l/h .....            |                                    | 0,8  | 1,3  | 3,6  | 7,3  | 12,3 | 14,0 | 14,9 | 15,5 | 17,3 | 21,0 |
| Composition<br>des gaz en<br>v %      | { Azote .....                      | 97,1 | 96,7 | 95,6 | 94,0 | 91,6 | 86,0 | 83,7 | 74,0 | 66,0 | 63,0 |
|                                       | { Hydr. éthyléniques .....         | 1,5  | 1,7  | 2,4  | 3,7  | 6,0  | 9,7  | 10,2 | 16,2 | 22   | 24,1 |
|                                       | { Hydr. saturés .....              | 0,4  | 0,6  | 1,0  | 1,3  | 2,4  | 4,3  | 4,3  | 7,8  | 10,0 | 10,9 |
|                                       | { Hydrogène .....                  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 0,2  | 0,2  | 1,8  | 2,0  | 2,0  | 2,0  |
| Composition<br>des liquides<br>en g % | { Carbone non transformé.          | 99,6 | 99,2 | 97,5 | 91,6 | 84,2 | 72,0 | 60,2 | 53,7 | 42,5 | 41,8 |
|                                       | { Alcènes-1 .....                  | 0,3  | 0,7  | 2,5  | 8,3  | 14,9 | 26,0 | 34,1 | 34,2 | 40,6 | 41,2 |
|                                       | { Diènes $\alpha$ , $\omega$ ..... |      |      |      |      | 0,8  | 1,9  | 2,2  | 3,5  | 3,3  | 1,0  |
|                                       | { Aromatiques .....                |      |      |      |      |      |      | 3,5  | 8,6  | 13,6 | 16,0 |

## Analyse des produits.

|                                                                    |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Composition<br>des hydrocarbures<br>gazeux en<br>v %               | Méthane.....           | 12,0 | 14,8 | 19,6 | 16,7 | 19,3 | 20,5 | 20,8 | 23,4 | 22,2 | 22,4 |
|                                                                    | Éthane.....            | 8,5  | 10,3 | 10,3 | 10,0 | 9,1  | 9,8  | 8,8  | 8,3  | 8,1  | 7,8  |
|                                                                    | Éthylène.....          | 29,0 | 29,1 | 30,0 | 29,0 | 30,3 | 31,8 | 32,4 | 33,4 | 32,7 | 34,8 |
|                                                                    | Propane.....           | 3,3  | 3,1  | 2,7  | 1,1  | 0,9  | 0,7  | 0,7  | 0,8  | 1,0  | 1,0  |
|                                                                    | Propène.....           | 15,3 | 25,2 | 23,0 | 21,0 | 20,5 | 20,3 | 21,0 | 21,2 | 20,6 | 20,0 |
|                                                                    | Butènes.....           | 27,4 | 10,3 | 10,5 | 16,5 | 13,7 | 7,6  | 7,3  | 6,3  | 7,6  | 6,7  |
|                                                                    | Butadiène.....         | 4,2  | 6,8  | 3,7  | 5,3  | 5,8  | 4,4  | 4,8  | 4,1  | 4,7  | 5,0  |
| Composition détaillée<br>des hydrocarbures<br>liquides non saturés | Méthyl-2 butène-1..... |      |      |      |      |      | 4,6  | 3,7  | 2,2  | 2,6  | 2,0  |
|                                                                    | <i>Alcènes-1 :</i>     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | Pentène-1.....         |      | T    | T    | 0,4  | 0,5  | 1,4  | 1,7  | 1,0  | 3,5  | 3,5  |
|                                                                    | Hexène-1.....          | T    | T    | 0,5  | 1,5  | 2,3  | 3,4  | 5,3  | 4,7  | 6,7  | 7,5  |
|                                                                    | Heptène-1.....         |      | T    | T    | 0,8  | 1,6  | 2,5  | 3,5  | 2,0  | 4,7  | 4,2  |
|                                                                    | Octène-1.....          |      | T    | T    | 1,3  | 2,1  | 4,0  | 5,0  | 4,6  | 6,5  | 5,8  |
|                                                                    | Nonène-1.....          | 0,3  | 0,7  | 2,0  | 4,3  | 6,5  | 12,2 | 16,2 | 19,0 | 16,5 | 15,2 |
|                                                                    | Décène-1.....          |      |      | T    | T    | 1,0  | 1,8  | 1,5  | 1,7  | 1,5  | 2,7  |
|                                                                    | Undécène-1.....        |      |      | T    | T    | 0,9  | 0,7  | 0,9  | 1,2  | 1,2  | 2,3  |
|                                                                    | <i>Aromatiques :</i>   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | Benzène.....           |      |      |      |      |      |      | 1,8  | 4,6  | 7,2  | 8,0  |
|                                                                    | Toluène.....           |      |      |      |      |      |      | 1,7  | 4,0  | 6,4  | 8,0  |

Pour le dodécène-1, ce sont les taux de nonène-1 et d'hexène-1 qui augmentent en fonction de la température et prédominent dans les mélanges liquides jusqu'à 600°. Au-delà de cette température, la prédominance du nonène-1 s'atténue et on favorise l'aromatization. La figure 2 montre la variation, en fonction des températures, des taux des différentes oléfines dans les mélanges liquides. On constate que les taux des oléfines autres que le nonène-1 sont voisins. On voit donc que, lors des réactions primaires du craquage, la présence de la double liaison dans l' $\alpha$ -oléfine fait prédominer la scission allylique en  $\beta$  par rapport à cette double liaison.

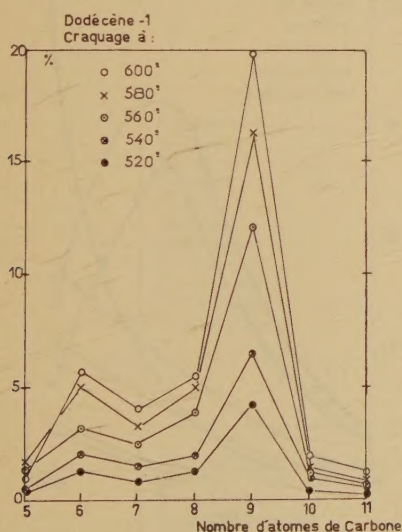


Fig. 2.

## Craquage du dodécène-1 dans un four à trois zones.

Dans le four multizone n° 1, nous avons effectué trois essais de craquage du dodécène-1. Les zones I et III (voir partie expérimentale, fig. 7) sont maintenues à 400°; la température de la zone II a été portée à 600, 650 et 700°.

Dans le tableau II, nous avons rassemblé les conditions opératoires, l'analyse des gaz et la composition complète des liquides recueillis.

Quand la zone II est surchauffée à 600°, ce sont les réactions primaires du craquage et la formation des  $\alpha$ -oléfines qui prédominent. Dans ces conditions, on constate toujours un taux particulièrement élevé de nonène-1 par rapport aux autres  $\alpha$ -oléfines.

Quand la zone II est surchauffée à 650°, nous remarquons un amorçage d'autres réactions: formation d' $\alpha$ -oléfines à chaînes plus courtes et des diènes  $\alpha,\omega$ .

En surchauffant la zone II à 700°, on provoque l'apparition des produits des réactions secondaires d'aromatization, d'isomérisation ou de déshydrogénation.

D'autres réactions secondaires, telles que la dimérisation des diènes conjugués ou l'aromatization des diènes à 6 ou 7 carbones sont considérablement favorisées par l'augmentation du chauffage auxiliaire de la zone II.

C'est pourquoi, après ces trois essais sur une gamme assez étendue de températures de la zone surchauffée, nous avons continué notre travail en procédant à une étude très précise de l'effet de la température. Nous avons également estimé qu'il était intéressant d'examiner la pyrolyse d' $\alpha$ -oléfines ayant des chaînes de plus en plus longues.

## Craquage du pentadécène-1.

## a) Four simple.

Dans le four 1, les conditions opératoires étant les mêmes que pour le dodécène-1, nous avons fait varier la température de 460 à 600°. Nous nous sommes efforcés de trouver les meilleures températures pour l'obtention de diènes, sans favoriser les réactions secondaires d'aromatization.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.

Comme dans le cas du dodécène-1, on s'aperçoit qu'une élévation de la température jusqu'à 500° augmente le taux des alcènes-1, en particulier du dodécène-1 et du nonène-1. Il y a également apparition de petites quantités de certaines dioléfines que nous n'avons pas portées sur le tableau. De 540 à 600°, apparaissent les produits des réactions secondaires d'aromatization et le taux des gaz de craquage est nettement plus élevé.

Influence du temps de contact: en maintenant fixe la température de craquage, on a fait varier le débit de l'hydrocarbure de 240 à 30,2 g/h. Toutefois, le temps de contact n'est pas inversement proportionnel aux débits, car, s'ils augmentent, une partie croissante du four est nécessaire pour la vaporisation et le préchauffage de l'hydrocarbure et cela contribue à diminuer le temps effectif pendant lequel l'hydrocarbure est porté à la température de craquage. De toute façon, l'influence du

TABLEAU II

*Craquage du dodécène-1 dans le four à trois zones n° 1.*Débit du dodécène-1 : 30,2 g/h; débit du gaz porteur : 18 l/h;  
volume du réacteur : 440 cm<sup>3</sup>; température du four : 400°.

| N° de l'essai                      | 1                       | 2    | 3    |
|------------------------------------|-------------------------|------|------|
| Température de la zone surchauffée | 600°                    | 650° | 700° |
| Débit des liquides en g/h          | 16,0                    | 8,0  | 6,6  |
| Débit des gaz en l/h               | 8,0                     | 14,0 | 22,0 |
| Poids des gaz de craquage          | 14,2                    | 22,2 | 23,6 |
| Indice de brome des liquides       | 116                     | 118  | 113  |
| Composition des gaz en v %         | Azote                   | 75,0 | 65,0 |
|                                    | Hydr. éthylénique       | 17,0 | 25,6 |
|                                    | Hydr. saturés           | 7,5  | 8,8  |
|                                    | Hydrogène               | 0,5  | 0,6  |
| Composition des liquides en g %    | Alcènes-1               | 15,0 | 16,1 |
|                                    | Diènes- $\alpha,\omega$ |      | 7,6  |
|                                    | Aromatiques             |      | 6,3  |
|                                    | Hydr. non transformés.  | 85,0 | 69,0 |
|                                    | Autres hydrocarbures    |      | 3,5  |

*Analyse des produits*

|                                                  |                                          |       |       |       |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Composition des hydrocarbures gazeux en v %      | Méthane                                  | 17,54 | 18,44 | 19,52 |
|                                                  | Éthane                                   | 8,50  | 5,67  | 5,50  |
|                                                  | Éthylène                                 | 36,23 | 36,75 | 39,42 |
|                                                  | Propane                                  | T     | T     | T     |
|                                                  | Propène                                  | 21,25 | 20,86 | 19,98 |
|                                                  | Butènes                                  | 8,79  | 7,25  | 7,43  |
|                                                  | Butadiène                                | 7,67  | 7,17  | 8,04  |
|                                                  | Méthyl-2 butène-1                        |       | 3,35  |       |
| Composition détaillée des hydrocarbures liquides | <i>Alcènes-1</i>                         |       |       |       |
|                                                  | Pentène-1                                | 0,5   | 0,4   | 1,1   |
|                                                  | Hexène-1                                 | 3,5   | 3,2   | 2,3   |
|                                                  | Heptène-1                                | 1,9   | 1,5   | 1,6   |
|                                                  | Octène-1                                 | 2,2   | 2,3   | 3,4   |
|                                                  | Nonène-1                                 | 6,0   | 7,1   | 3,9   |
|                                                  | Décène-1                                 | 0,9   | 1,1   | 2,1   |
|                                                  | Undécène-1                               | T     | 0,5   | 1,9   |
|                                                  | <i>Diènes-<math>\alpha,\omega</math></i> |       |       |       |
|                                                  | Pentadiène- $\alpha,\omega$              |       | T     |       |
|                                                  | Hexadiène- $\alpha,\omega$               |       | 0,5   |       |
|                                                  | Heptadiène- $\alpha,\omega$              |       | 1,4   |       |
|                                                  | Octadiène- $\alpha,\omega$               |       | 2,1   |       |
|                                                  | Nonadiène- $\alpha,\omega$               |       | 1,2   |       |
|                                                  | Décadiène- $\alpha,\omega$               |       | 1,1   |       |
|                                                  | Undécadiène- $\alpha,\omega$             |       | 1,3   |       |
|                                                  | <i>Aromatiques</i>                       |       |       |       |
|                                                  | Benzène                                  |       | 4,0   | 7,4   |
|                                                  | Toluène                                  |       | 2,3   | 5,3   |
|                                                  | Indène                                   |       |       | 1,6   |
|                                                  | Styrène                                  |       |       | 1,4   |
|                                                  | Naphtalène                               |       |       | 0,4   |
|                                                  | Propylbenzène                            |       |       | 0,6   |

lyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse (voir la partie expérimentale).

A 650° (essai n° 2), le taux des diènes  $\alpha,\omega$  atteint 10,80 %; c'est également dans cet essai qu'on obtient parallèlement des gaz riches en butadiène (11,5 %) et que le taux des diènes par rapport aux  $\alpha$ -oléfinés est le plus élevé (24 %), tandis qu'à des températures un peu plus basses ou plus hautes, les taux de diènes  $\alpha,\omega$  sont plus faibles (5,66 % pour l'essai n° 1 et 8,66 % pour l'essai n° 3). On voit donc nettement que la plage thermique favorisant la formation des diènes  $\alpha,\omega$  est très étroite: en effet, aux températures inférieures à celles de cette plage, les réactions sont limitées, soit parce que l'énergie thermique est insuffisante pour déclencher largement les réactions d'amorçage, de transfert et de propagation, soit parce que les réactions de propagation sont à basse température orientées de préférence vers la formation des  $\alpha$ -oléfinés à chaîne plus courte et non des diènes  $\alpha,\omega$ . Aux températures supérieures à cette plage, nous retrouvons les réactions secondaires d'aromatization des  $\alpha$ -oléfinés et des diènes  $\alpha,\omega$ .

Nous avons continué l'étude du craquage du pentadécène-1 dans le four multizone, en précisant davantage les conditions opératoires optimales par une variation de température de la zone II de 660 à 800°. Les résultats obtenus (tableaux VIa et VIb) confirment ceux des essais précédents (tableaux Va et Vb). Entre 660 et 680°, on obtient certains hydrocarbures aromatiques (tableau VIb). De 660 à 750°, on obtient principalement du benzène et du toluène et de plus faibles pourcentages de styrène et d'indène. A partir de 750°, les taux de benzène et de toluène décroissent parallèlement à l'apparition prédominante du naphtalène, du styrène et de l'indène et, en plus faible pourcentage, de l'anthracène et du phénanthrène.

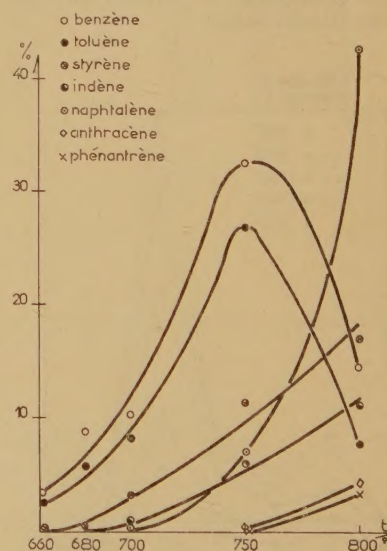


Fig. 3.

temps de contact n'est pas aussi déterminante que celle de la température de craquage.

Les résultats sont consignés sur le tableau IV.

*b) Four à trois zones n° 1.*

Dans le four n° 1, nous avons effectué trois essais de craquage du pentadécène-1. Pour ces essais, la température des zones I et III du four a été maintenue à 400°, tandis que celle de la zone II a varié de 640 à 660°.

Sur le tableau Va, nous avons rassemblé les conditions opératoires de ces essais.

L'analyse des gaz et la composition des liquides de craquage sont portées sur le tableau Vb. Toutes ces ana-

La figure 3 représente les variations, en fonction de la température, du taux des différents hydrocarbures aromatiques.

Sur la figure 4, nous avons représenté la variation, en fonction de la température, du taux de pentadécène-1 résiduel et les taux d'alcène-1, de diènes  $\alpha,\omega$  et d'hydrocarbures aromatiques dans les mélanges liquides obtenus.

On peut donc admettre que la formation des hydrocarbures aromatiques constitue la réaction secondaire principale du craquage des  $\alpha$ -oléfinés aux températures supérieures à 650°.

TABLEAU III

*Craquage du pentadécène-1 dans le four simple n° 1.*Débit du pentadécène-1 : 30,2 g/h; débit du gaz porteur : 11,26 l/h; volume du réacteur 440 cm<sup>3</sup>.

| N° de l'essai                      | 1                              | 2    | 3    | 4    | 5    |
|------------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|
| Température du four .....          | 460°                           | 500° | 540° | 570° | 600° |
| Débit des liquides en g/h .....    | 13,7                           | 8,5  | 4,2  | 2,5  | 1,8  |
| Débit des gaz en l/h .....         | 4,0                            | 12,0 | 13,0 | 14,0 | 16,0 |
| Indice de brome des liquides ..... | 109                            | 139  | 86,4 | 70,4 | 67   |
| Composition<br>des gaz en v %      | Azote .....                    | 85,0 | 66,0 | 52,8 | 49,7 |
|                                    | Hydr. éthyléniques .....       | 8,4  | 23,9 | 34,5 | 30,5 |
|                                    | Hydr. saturés .....            | 5,3  | 9,2  | 10,1 | 15,8 |
|                                    | Hydrogène .....                | 0,8  | 0,9  | 2,5  | 3,0  |
| Composition des liquides<br>en g % | Hydr. non transformés .....    | 75,8 | 40,5 | 6,4  | 5,3  |
|                                    | Alcènes-1 .....                | 20,5 | 43,4 | 5,6  | 3,1  |
|                                    | Diènes- $\alpha, \omega$ ..... | 3,4  | 7,9  |      |      |
|                                    | Aromatiques .....              |      | 7,2  | 69,8 | 82,9 |
|                                    | Autres hydrocarbures .....     |      | 0,7  | 18,0 | 8,4  |

*Analyse des produits.*

|                                                   |                         |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
| Composition<br>des hydrocarbures<br>gazeux en v % | Méthane .....           | 18,7 | 21,3 | 33,4 | 27,4 | 39,5 |
|                                                   | Éthane .....            | 8,9  | 8,7  | 8,1  | 9,5  | 7,2  |
|                                                   | Éthylène .....          | 32,9 | 34,1 | 35,5 | 32,9 | 39,0 |
|                                                   | Propane .....           | T    | 0,6  | 0,7  | 0,7  | 0,2  |
|                                                   | Propène .....           | 21,5 | 22,4 | 16,8 | 20,7 | 11,8 |
|                                                   | Butènes .....           | 7,9  | 6,6  | 1,9  | 4,3  | T    |
|                                                   | Butadiène .....         | 6,0  | 3,5  | 3,4  | 4,1  | 2    |
|                                                   | Méthyl-2 butène-1 ..... | 3,7  | 2,3  |      |      |      |

*Alcènes-1 :*

|                     |      |      |     |     |     |
|---------------------|------|------|-----|-----|-----|
| Pentène-1 .....     | T    | 0,5  |     |     |     |
| Hexène-1 .....      | 0,4  | 2,5  |     |     |     |
| Heptène-1 .....     | 0,8  | 3,0  | T   | T   | T   |
| Octène-1 .....      | 1,3  | 4,2  | T   | T   | T   |
| Nonène-1 .....      | 1,8  | 6,5  | 0,7 |     |     |
| Décène-1 .....      | 1,7  | 4,2  | T   |     |     |
| Undécène-1 .....    | 2,3  | 4,4  | T   | T   | T   |
| Dodécène-1 .....    | 8,5  | 13,4 | 1,1 | T   |     |
| Tridécène-1 .....   | 1,6  | 2,8  | 3,7 | 3,1 | 1,7 |
| Tétradécène-1 ..... | 1,9  | 1,6  |     | T   |     |
| Pentadécène-1 ..... | 75,8 | 40,5 | 6,4 | 5,3 | 4,1 |

*Aromatiques :*

|                                                     |                            |  |     |      |      |      |
|-----------------------------------------------------|----------------------------|--|-----|------|------|------|
| Composition<br>des hydrocarbures<br>liquides en g % | Benzène .....              |  | 2,0 | 3,3  | 8,4  | 19,6 |
|                                                     | Toluène .....              |  | 2,8 | 8,2  | 11,8 | 14,5 |
|                                                     | Éthylbenzène .....         |  | T   | 3,3  | 2,0  | 1,0  |
|                                                     | Diméthylbenzène .....      |  | 0,3 | 2,7  | 1,6  | 1,1  |
|                                                     | Styrène .....              |  | 1,4 | 9,4  | 10,4 | 12,2 |
|                                                     | Propylbenzène .....        |  | T   | 1,2  | 0,4  | T    |
|                                                     | m- et p-éthyltoluène ..... |  | T   | 2,1  | 1,2  | 0,5  |
|                                                     | Pseuda cumène .....        |  |     | 1,2  | 0,8  | 0,6  |
|                                                     | Isopropylbenzène .....     |  |     | 1,6  | 0,9  | 0,5  |
|                                                     | Méthyl-2 styrène .....     |  |     | 2,8  | 2,3  | 1,7  |
|                                                     | Indène .....               |  | 0,6 | 10,0 | 11,2 | 8,3  |
|                                                     | Naphtalène .....           |  | T   | 15,4 | 23,3 | 22,9 |
|                                                     | Anthracène .....           |  | T   | 5,2  | 5,6  | 4,0  |
|                                                     | Phénanthrène .....         |  | T   | 3,0  | 2,5  | 1,6  |

TABLEAU IV

Craquage du pentadécène-1, à 500°, dans le four simple n° 1.

| N° de l'essai                     | 1                       | 2    |
|-----------------------------------|-------------------------|------|
| Débit du pentadécène-1 en g/h     | 30,2                    | 240  |
| Débit des gaz obtenus en l/h      | 12,0                    | 33,5 |
| Débit des liquides obtenus en g/h | 8,5                     | 157  |
| Composition des gaz en v %        | Azote                   | 66,0 |
|                                   | Hydro. éthyléniques     | 23,9 |
|                                   | Hydro. saturés          | 9,2  |
|                                   | Hydrogène               | 0,9  |
| Composition des liquides en g %   | Hydro. non transformés. | 40,5 |
|                                   | Alcènes-1               | 43,4 |
|                                   | Aromatiques             | 7,2  |
|                                   | Diènes- $\alpha,\omega$ | 7,9  |
|                                   | Autres hydrocarbures    | 0,7  |

## Analyse des produits

|                                               |                                  |      |      |
|-----------------------------------------------|----------------------------------|------|------|
| Composition des hydrocarbures gazeux en v %   | Méthane                          | 21,3 | 20,5 |
|                                               | Éthane                           | 8,7  | 9,4  |
|                                               | Éthylène                         | 34,1 | 36,2 |
|                                               | Propane                          | 0,6  | 0,7  |
|                                               | Propène                          | 22,4 | 21,6 |
|                                               | Butènes                          | 6,6  | 6,5  |
|                                               | Butadiène                        | 3,5  | 3,6  |
|                                               | Méthyl-2 butène-1                | 2,3  | 1,5  |
| Composition des hydrocarbures liquides en g % | <i>Alcènes-1</i>                 |      |      |
|                                               | Pentène-1                        | 0,5  | 0,4  |
|                                               | Hexène-1                         | 2,5  | 1,6  |
|                                               | Heptène-1                        | 3,0  | 2,1  |
|                                               | Octène-1                         | 4,2  | 4,2  |
|                                               | Nonène-1                         | 6,5  | 6,4  |
|                                               | Décène-1                         | 4,2  | 3,3  |
|                                               | Undécène-1                       | 4,4  | 3,2  |
|                                               | Dodécène-1                       | 13,4 | 11,3 |
|                                               | Tridécène-1                      | 2,8  | 2,3  |
|                                               | Tétradécène-1                    | 1,6  | 0,7  |
|                                               | Pentadécène-1                    | 40,5 | 56,8 |
|                                               | <i>Hydrocarbures aromatiques</i> |      |      |
|                                               | Benzène                          | 2,0  | 1,3  |
|                                               | Toluène                          | 2,8  | 1,8  |
|                                               | Éthylbenzène                     | T    | T    |
|                                               | Diméthylbenzène                  | 0,3  | 0,1  |
|                                               | Styrène                          | 1,4  | 0,7  |
|                                               | Propylbenzène                    | T    |      |
|                                               | m et p-éthyltoluène              | T    |      |
|                                               | Pseudo cumène                    |      |      |
|                                               | Isopropylbenzène                 |      |      |
|                                               | Méthyl-2 styrène                 |      |      |
|                                               | Indène                           | 0,6  | 0,6  |
|                                               | Naphtalène                       | T    | T    |
|                                               | Anthracène                       | T    |      |
|                                               | Phénanthrène                     | T    |      |

L'enchaînement des réactions qui conduisent aux hydrocarbures aromatiques est assez compliqué.

A partir de 640°, les principaux produits de craquage sont des  $\alpha$ -oléfinés et des dioléfinés, et il s'agit de préciser comment les hydrocarbures aromatiques sont formés à partir de ces produits.

Il y a plusieurs possibilités :

a) Les dioléfinés pourraient se combiner aux oléfinés, après isomérisation, pour donner des cyclooléfinés. Au stade suivant, les cyclooléfinés qui en résultent seraient déshydrogénés et fourniraient les aromatiques correspondants.

Le cas le plus simple serait celui du butadiène qui devrait se combiner avec l'éthylène pour donner du cyclohexène et ensuite du benzène.

TABLEAU Va

Craquage du pentadécène-1 dans le four n° 1 à trois zones.

Débit du pentadécène-1 : 30,2 g/h; débit du gaz porteur : 14 l/h; volume du réacteur : 440 cm<sup>3</sup>.

| N° de l'essai                               | 1                       | 2     | 3     |
|---------------------------------------------|-------------------------|-------|-------|
| Température                                 | Zones I et III          | 400°  | 400°  |
|                                             | Zone II                 | 640°  | 650°  |
| Débit des liquides de craquage en g %       | 66,10                   | 58,00 | 29,40 |
| Débit des gaz de craquage en g %            | 33,34                   | 41,00 | 70,34 |
| Composition des gaz en v %                  | Azote                   | 70,00 | 71,00 |
|                                             | Carbures éthyléniques   | 21,50 | 20,20 |
|                                             | Carbures saturés        | 8,50  | 8,70  |
|                                             | Hydrogène               | 0,0   | 0,1   |
| Composition des liquides de craquage en g % | Pentadécène-1           | 65,36 | 44,14 |
|                                             | Alcènes-1               | 28,91 | 44,94 |
|                                             | Diènes- $\alpha,\omega$ | 5,66  | 10,81 |
|                                             | Carbures aromatiques    |       | T     |
|                                             | Carbures non identifiés |       | 2,03  |
| Diènes/alcènes-1 en %                       | 20                      | 24    | 18    |

TABLEAU Vb

Craquage du pentadécène-1 dans le four n° 1 à trois zones.

Analyse des produits.

| N° de l'essai                 | 1                                        | 2     | 3     |
|-------------------------------|------------------------------------------|-------|-------|
| Hydrocarbures gazeux en v %   | Méthane                                  | 5,89  | 7,35  |
|                               | Éthane                                   | 9,65  | 7,21  |
|                               | Éthylène                                 | 31,10 | 27,88 |
|                               | Propane                                  | 3,26  | 1,09  |
|                               | Propène                                  | 29,49 | 24,55 |
|                               | Butènes                                  | 12,05 | 20,33 |
|                               | Butadiène                                | 8,51  | 11,55 |
|                               |                                          |       | 4,40  |
| Hydrocarbures liquides en g % | <i>Alcènes-1</i>                         |       |       |
|                               | Pentène-1                                | T     | 1,54  |
|                               | Hexène-1                                 | 0,78  | 4,41  |
|                               | Heptène-1                                | 1,54  | 4,70  |
|                               | Octène-1                                 | 2,55  | 5,06  |
|                               | Nonène-1                                 | 3,95  | 6,15  |
|                               | Décène-1                                 | 2,95  | 4,03  |
|                               | Undécène-1                               | 2,32  | 3,68  |
|                               | Dodécène-1                               | 7,75  | 9,47  |
|                               | Tridécène-1                              | 3,00  | 2,94  |
|                               | Tétradécène-1                            | 4,07  | 2,96  |
|                               | Pentadécène-1                            | 65,36 | 44,14 |
|                               |                                          |       | 34,43 |
|                               | <i>Diènes-<math>\alpha,\omega</math></i> |       |       |
|                               | Hexadiène-1,5                            | T     | 1,16  |
|                               | Heptadiène-1,6                           | 0,32  | 1,37  |
|                               | Octadiène-1,7                            | 0,30  | 1,10  |
|                               | Nonadiène-1,8                            | 0,78  | 2,14  |
|                               | Décadiène-1,9                            | 0,80  | 1,10  |
|                               | Undécadiène-1,10                         | 0,66  | 0,94  |
|                               | Dodécadiène-1,11                         | 1,14  | 1,56  |
|                               | Tridécadiène-1,12                        | 0,96  | 0,98  |
|                               | Tétradécadiène-1,13                      | 0,70  | 0,46  |
|                               | <i>Aromatiques</i>                       |       |       |
|                               | Benzène                                  | T     | 4,73  |
|                               | Toluène                                  | T     | 2,94  |

D'une façon analogue, on peut obtenir du toluène à partir du butadiène et du propylène. De plus, la réaction de dimérisation du butadiène donnerait du vinylcyclohexène et ensuite du styrène.

b) Une autre voie d'accès aux hydrocarbures aromatiques serait évidemment la déshydrocyclisation des diènes  $\alpha,\omega$  à six ou sept carbones.

TABLEAU VIa

Craquage du pentadécène-1 dans le four à trois zones.

Débit du pentadécène-1 : 30,2 g/h; débit du gaz porteur : 14 l/h; volume du réacteur : 440 cm<sup>3</sup>.  
T = traces non dosées.

| N° de l'essai                                    | 1                             | 2    | 3    | 4    | 5    |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|
| Température } Zones I et III .....               | 400°                          | 400° | 400° | 400° | 400° |
| } Zone II .....                                  | 660°                          | 680° | 700° | 750° | 800° |
| Débit des liquides de craquage en g/h .....      | 5,8                           | 4,2  | 2,6  | 2,4  | 1,0  |
| Débit des gaz en l/h .....                       | 12,0                          | 14,0 | 15,0 | 20,0 | 26,0 |
| Poids approximatif des gaz de craquage g/h ..... | 22,0                          | 26,6 | 27,0 | 28,3 | 29,0 |
| Indice de brome des liquides .....               | 130                           | 124  | 100  | 86   | 65   |
| Composition<br>des gaz en v %                    | Azote .....                   | 65,0 | 63,0 | 61,0 | 47,3 |
|                                                  | Carbures éthyléniques .....   | 25,7 | 26,6 | 27,0 | 32,6 |
|                                                  | Carbures saturés .....        | 9,2  | 10,3 | 11,8 | 14,8 |
|                                                  | Hydrogène .....               | 0,1  | 0,1  | 0,2  | 1,6  |
| Composition<br>des liquides<br>en g %            | Pentadécène-1 .....           | 34,4 | 28,1 | 15,4 | T    |
|                                                  | Alcènes-1 .....               | 47,1 | 46,6 | 48,4 | 3,6  |
|                                                  | Diènes $\alpha, \omega$ ..... | 8,6  | 8,6  | 6,7  | 1,1  |
|                                                  | Aromatiques .....             | 7,6  | 14,9 | 25,2 | 95,1 |
|                                                  | Carbures non ident. ....      | 2,0  | 1,8  | 3,9  |      |

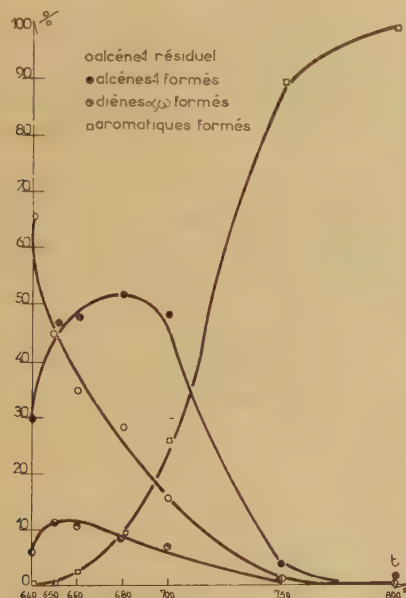


Fig. 4.

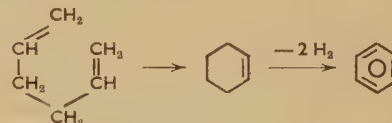
TABLEAU VIb

Craquage du pentadécène-1.

Composition centésimale des hydrocarbures aromatiques.

| N° de l'essai             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| Benzène .....             | 62,0 | 60,0 | 41,0 | 32,0 | 14,3 |
| Toluène .....             | 38,0 | 40,0 | 33,0 | 28,0 | 7,9  |
| Éthylbenzène .....        |      |      | 5,0  | 4,0  |      |
| Styrène .....             |      |      | 13,0 | 13,0 | 16,0 |
| Propylbenzène .....       |      |      | T    | T    |      |
| m et p-éthyltoluène ..... |      |      | T    | T    |      |
| Pseudo cumène .....       |      |      | T    | T    |      |
| Isopropylbenzène .....    |      |      | T    | T    |      |
| Méthyl-2 styrène .....    |      |      | T    | 2,0  |      |
| Indène .....              |      |      | T    | 7,0  | 11,2 |
| Naphtalène .....          |      |      |      | 6,0  | 41,0 |
| Anthracène .....          |      |      |      | T    | 4,3  |
| Phénanthrène .....        |      |      |      | T    | 3,4  |
| Non identifiés .....      |      |      | 8,0  | 8,0  | 2,0  |

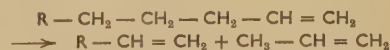
La faible teneur en diènes  $\alpha, \omega$  à six et sept carbones dans les mélanges liquides résultant du craquage semble bien indiquer que, dans les conditions opératoires adoptées, la déshydrocyclisation des diènes constitue une des réactions principales aboutissant aux hydrocarbures aromatiques.



La première conclusion que l'on peut tirer de l'étude de la pyrolyse des  $\alpha$ -oléfines pures est que, comme pour la formation de mélanges riches en  $\alpha$ -oléfines par craquage des paraffines, pour l'obtention de liquides riches en diènes, il est préférable d'utiliser des réacteurs munis d'une zone surchauffée.

En effet, le craquage des  $\alpha$ -oléfines dans un four simple ne fournit pas de mélanges riches en diènes. C'est en utilisant des fours à plusieurs zones chauffées à des températures différentes qu'on obtient un rendement élevé en diènes  $\alpha, \omega$ . Par conséquent, comme pour le craquage des paraffines, il est préférable que l'hydrocarbure passe d'abord dans une zone à température modérée où il est vaporisé et porté à la température du four. Le mélange traverse ensuite une zone de température élevée où s'effectue une activation des chaînes hydrocarbonées par suite de scissions de type radicalaire. L'activation est suffisante pour déclencher le processus des réactions de cassure de chaînes, génératrices des  $\alpha$ -oléfines et des diènes, réactions qui s'effectuent dans la troisième zone, dont la température est identique à celle de la zone I. Ainsi, on réduit au maximum les réactions secondaires indésirables.

Du point de vue pratique, il faut distinguer trois gammes de températures distinctes vis-à-vis du craquage des  $\alpha$ -oléfines. A des températures basses (inférieures à 560° dans le four simple; inférieures à 620° dans la zone II surchauffée des fours à plusieurs zones), il y a une scission privilégiée au niveau du carbone allylique, avec formation d'une  $\alpha$ -oléfine ayant trois carbones de moins que l'oléfine de départ.



Nous expliquerons plus loin le mécanisme de cette scission.

A partir de 600°, cette scission privilégiée s'atténue et il se forme des diènes à côté des  $\alpha$ -oléfinas : leur taux peut atteindre 25 % de celui des  $\alpha$ -oléfinas correspondantes. A partir de 660°, ce sont les réactions de déshydrocyclisation et de craquage en hydrocarbures gazeux qui deviennent prédominantes. On obtient de moins en moins de liquides (essentiellement constitués par des hydrocarbures aromatiques) et on recueille surtout des gaz renfermant de plus en plus de méthane et d'éthylène.

#### B. — Craquage de mélanges d'oléfinas à doubles liaisons terminales et non terminales.

L'étude du craquage de mélanges riches en dodécène-2 nous a permis, d'une part, de vérifier la position des doubles liaisons des diènes obtenus et, d'autre part, d'examiner le comportement d'une oléfine à double liaison interne lors du craquage.

Dans ce but, nous avons comparé tout d'abord les résultats du craquage du dodécène-1 et de celui du dodécène-2, après avoir préparé un mélange de dodécène-2 et de dodécène-1 selon un procédé mis au point dans notre laboratoire (26) au cours d'une étude de l'isomérisation contrôlée et progressive de l'heptène-1 : dans les mêmes conditions, le dodécène-1 fournit un mélange exempt de dodécène-3 et renfermant 13 % de dodécène-1, 14,2 % de dodécène-2 *trans* et 73 % de dodécène-2 *cis*. Bien entendu, le craquage d'un tel mélange ne pouvait pas donner uniquement des diènes  $\alpha,\omega$ , mais également des diènes ayant une de leurs doubles liaisons entre deux carbones secondaires et puisque la double liaison interne donne lieu à une isomérisie *cis-trans*, il convenait de prévoir trois diènes isomères pour chaque nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

Pour un mélange d'oléfinas à 8 carbones, tel que les octènes-1 et -2 et octadiènes, on devait obtenir six pics, ce que nous avons bien vérifié dans ce cas en employant des échantillons témoin (fig. 5). Après avoir isolé par

- 1: octène-1.
- 2: octène-2*trans*.
- 3: octène-2*cis*.
- 4: octadiène-1,7.
- 5: octadiène-2,7*trans*
- 6: octadiène-2,7*cis*

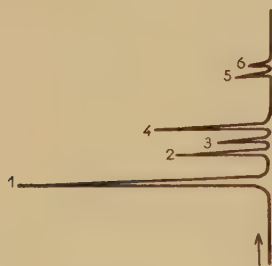


Fig. 5.

chromatographie préparative la coupe renfermant les composés à 8 carbones résultant du craquage du mélange ci-dessus, nous avons également obtenu six pics distincts par chromatographie analytique, tandis que dans le cas du dodécène-1 pur, nous avons obtenu 2 pics correspondant à l'octène-1 et à l'octadiène-1,7, ce que nous avons par ailleurs vérifié avec les échantillons témoin purs. Cette vérification sur la coupe à 8 carbones a été considérée comme valable pour les oléfinas à plus longues chaînes (pour les détails de l'analyse, voir la partie expérimentale).

Dans le four n° 1 à trois zones, nous avons fait deux essais comparatifs de craquage du dodécène-1 pur et du mélange de dodécènes à 75 % de l'isomère 2 *cis*. Les résultats sont consignés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

*Craquage des mélanges de dodécène-1 et de dodécène-2 à une température peu élevée.*

Débit de l'hydrocarbure : 30,2 g/h ; débit du gaz porteur : 14 l/h  
volume du réacteur : 440 cm<sup>3</sup> ; température du four : 400° ;  
de la zone surchauffée : 640°.

|                                                                |                            | Dodécène-1 | Dodécène-2<br>+<br>dodécène-1 |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------|------------|-------------------------------|
| Composition<br>des<br>hydrocarbures<br>gazeux<br>en v %        | Méthane .....              | 19,64      | 20,21                         |
|                                                                | Éthane .....               | 8,68       | 10,95                         |
|                                                                | Éthylène .....             | 35,40      | 29,15                         |
|                                                                | Propane .....              | 1,10       | 1,18                          |
|                                                                | Propène .....              | 18,34      | 12,95                         |
|                                                                | Butène-1 .....             | 9,90       | 5,30                          |
|                                                                | Butène-2 <i>trans</i> .... |            | 8,76                          |
| Composition<br>centésimale<br>des $\alpha$ oléfinas<br>formées | Butène-2 <i>cis</i> .....  |            | 2,60                          |
|                                                                | Butadiène .....            | 7,01       | 8,88                          |
|                                                                | Pentène-1 .....            | 6,17       | 8,87                          |
|                                                                | Hexène-1 .....             | 14,29      | 18,27                         |
|                                                                | Heptène-1 .....            | 10,32      | 11,82                         |
|                                                                | Octène-1 .....             | 12,70      | 37,09                         |
|                                                                | Nonène-1 .....             | 47,57      | 10,48                         |
|                                                                | Décène-1 .....             | 4,94       | 13,44                         |
|                                                                | Undécène-1 .....           | 3,97       |                               |

Pour le dodécène-1, on constate une prédominance du nonène-1, tandis que pour le mélange de dodécènes, c'est l'octène-1 qui prédomine (voir fig. 6). Ce résultat montre que la scission de la molécule d'alcène s'effectue de préférence au niveau du carbone allylique.

$\alpha$ oléfinas provenant du craquage du :

- dodécène-1
- dodécène-2 + dodécène-1

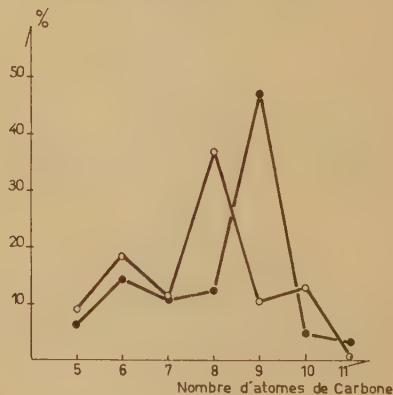
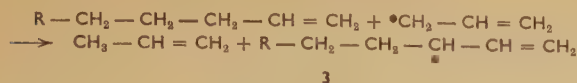


Fig. 6.

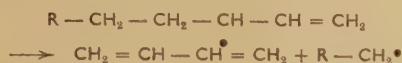
A des températures relativement basses, entre 500 et 600°, les réactions d'amorçage et de propagation du craquage des oléfinas sont assez différentes de celles des paraffines en raison de la fragilité relative des liaisons  $\sigma$  d'un carbone allylique (27) ; c'est essentiellement leur scission qui donne naissance aux radicaux libres amorçant les chaînes réactionnelles :



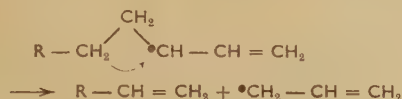
Le radical **1** continue à se scinder en oléfines légères et en autres radicaux, tandis que le radical propényle attaque une autre molécule d'oléfine pour arracher de préférence un atome d'hydrogène au carbone allylique.



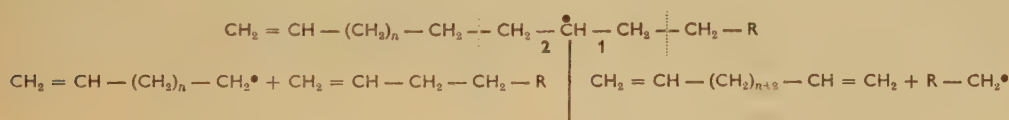
Par scission en  $\beta$ , le radical **3** peut fournir du butadiène ainsi qu'un radical renfermant 4 carbones de moins, et ce dernier se scindera à son tour en éthylène et en un autre radical.



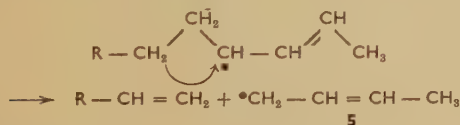
Mais pour expliquer la formation de l'oléfine ayant trois carbones de moins que l'oléfine de départ, il faut admettre qu'il y a également une  $\alpha$ -scission du radical **3** avec une transposition d'un hydrogène du carbone 5 sur le carbone 3 :



La facilité de rupture d'une liaison C — C<sub>allylique</sub> et la stabilité du radical propényle qui en résulte rendent cette scission très plausible.



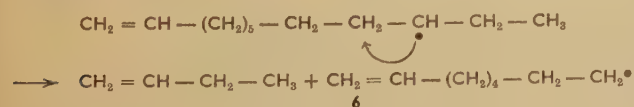
Dans le cas d'une oléfine  $\beta$ , on aboutit ainsi à une oléfine ayant quatre carbones de moins que l'oléfine de départ et à un radical butényle.



Le radical **5** attaque à son tour une autre molécule d'hydrocarbure, ce qui fournit un radical nouveau et du butène-2 par capture d'un atome d'hydrogène.

Nous avons effectivement vu que seulement dans le craquage des oléfines  $\beta$ , on obtient une quantité appréciable de butène-2 *trans* (8,76 %) et de butène-2 *cis* (2,6 %). Bien entendu, dans le liquide résultant du craquage du dodécène-1, on a surtout du nonène-1 et dans celui qui provient du dodécène-2, surtout de l'octène-1.

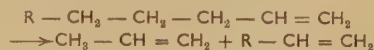
Le butène-1 formé à partir du dodécène-1 ou du dodécène-2 est produit par la  $\beta$ -scission d'un radical dont le carbone 10 est désaturé :



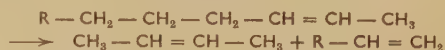
### Conclusions

Notre étude du craquage thermique des oléfines à longues chaînes a mis en évidence deux types de scissions :

a) La molécule d'une oléfine se brise plus facilement que celle de la paraffine correspondante : dans une gamme de températures qu'on peut situer entre 500 et 580° pour les  $\alpha$ -oléfines normales, la double liaison provoque une scission sélective au niveau du carbone allylique et on obtient du propène ainsi qu'une  $\alpha$ -oléfine ayant trois carbones de moins que l'oléfine initiale :



Dans les mêmes conditions, une  $\beta$ -oléfine est, elle aussi, craquée de préférence au niveau du carbone allylique : on obtient du butène-2 et une  $\alpha$ -oléfine ayant 4 carbones de moins que l'oléfine de départ :



b) Cette influence de la double liaison sur les produits de craquage cesse d'être prédominante lorsqu'on élève la température ; la scission radicalaire de la chaîne hydrocarbonée s'effectue alors conformément à l'hypothèse de RICE et KOSSIAKOFF : on obtient un mélange d' $\alpha$ -oléfines à plus courtes chaînes et des diènes  $\alpha,\omega$ .

La très nette prépondérance du butène-2 par rapport au butène-1 dans les gaz de craquage du dodécène-2 à des températures inférieures à 500° indique que la scission sélective au niveau du carbone allylique, également radicalaire, ne passe pas par l'intermédiaire d'un pseudo-cycle à six centres (23).

On conçoit aisément que la probabilité de formation d'un diène soit faible par rapport à celle d'une  $\alpha$ -oléfine

à plus courte chaîne : si dans la molécule activée, le carbone portant l'électron non apparié est suffisamment éloigné de la double liaison, il y a autant de chances pour que la cassure aboutisse à la formation d'un diène ou d'une  $\alpha$ -oléfine.

Malheureusement, quand ce carbone est plus près de la double liaison, on obtient soit des diènes conjugués (notamment du butadiène), soit des diènes-1,5 ou -1,6 à 6 ou 7 carbones, qui s'aromatisent très facilement en benzène ou toluène.

Une élévation excessive de la température favorise considérablement le craquage, en hydrocarbures légers, des diènes qui se forment en premier lieu et des oléfines, et provoque surtout une déshydrocyclisation thermique de tous les diènes. Mais nous avons constaté aussi qu'à des températures modérées, un premier mode de craquage des  $\alpha$ -oléfines donne surtout des  $\alpha$ -oléfines à plus courtes chaînes : la préparation de mélanges riches en diènes  $\alpha,\omega$  exige donc des conditions opératoires et notamment des températures de réaction très précises. C'est pourquoi les meilleurs rendements en diènes ont été obtenus dans des fours à trois zones de chauffage : 20 % par rapport aux  $\alpha$ -oléfines correspondantes dans le cas du pentadécène.

Du point de vue pratique, même avec ces rendements, il n'est pas intéressant de préparer des diènes par craquage de matières premières aussi précieuses que sont les  $\alpha$ -oléfines pures.

C'est pourquoi nous avons continué notre étude, d'une part par l'examen du craquage de mélanges d'oléfines de 13 à 18 carbones, d'autre part par celui du craquage des mélanges de paraffines et d'oléfines à très longues chaînes provenant d'un premier craquage de paraffines lourdes.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

## I. — Appareillage.

## A. — Fours de craquage.

Nous avons réalisé des fours simples et des fours à plusieurs zones de chauffage en quartz, en quartz et acier, ou entièrement en acier inoxydable. Voici leurs schémas de principe et leurs modes de fonctionnement.

*Four 1. (à une ou plusieurs zones de chauffage).*

Ce four en quartz (fig. 7), dont une zone peut être surchauffée, est constitué par un tube en quartz **1** de 900 mm de long pour 29 mm de diamètre intérieur. Il est chauffé dans un tube en acier inoxydable **2** dont le diamètre intérieur est de 1 à 2 mm supérieur au diamètre extérieur du tube en quartz. Il est muni de deux couples thermo-électriques **4** et **8** placés dans des gaines en quartz de 4 mm de diamètre **3**. Le couple **8** permet la lecture de la température et commande le chauffage du four, tandis que le couple **4** donne la température et assure la commande de la résistance de chauffage **5** d'une petite zone du four.

L'hydrocarbure, introduit par une tubulure latérale **6**, est préchauffé et vaporisé sur les grains de carborundum, non représentés sur la figure, avant de subir le craquage dans la zone surchauffée. Les produits de craquage et l'hydrocarbure non entré en réaction sont évacués par la tubulure **7**. Cette tubulure se trouve à la partie inférieure du gros tube et une inclinaison de 30° de ce dernier facilite l'écoulement et l'évacuation des liquides de craquage éventuels (voir fig. 1).

*Four 2.*

Ce four est construit en acier inoxydable et en quartz. Le four **1** (fig. 8) est en acier inoxydable de 40/42 mm de diamètre pour 800 mm de long. L'arrivée et la sortie des produits sont assurées respectivement par des tubulures métalliques **2** et **3** soudées sur le gros tube. La gaine de la zone surchauffée **4** est en quartz; elle a

300 mm de long pour 28 mm de diamètre intérieur et comporte deux tubes co-axiaux en quartz : le tube **5** entouré d'une résistance électrique **6** et le tube **7** portant le couple thermoélectrique. L'étanchéité de l'ensemble (gaine en quartz et tube métallique) est assurée par un presse-étoupe. Un jeu de deux brides dont l'une est soudée sur le tube métallique permet de comprimer par six boulons **8** une étoupe **9** composée de laine de quartz et d'une pâte à base de graphite.

La température du four est lue et commandée par l'intermédiaire du couple thermo-électrique **10** situé dans la gaine **7**. L'autre extrémité du four est fermée par un bouchon de liège **11**. Le four, y compris la partie comprenant la gaine en quartz, est rempli avec du quartz concassé.

## B. — Mesure des débits de fluides.

Pour les gaz, nous avons utilisé des rotamètres de laboratoire du type L 1/50 (G. Yard, H. Brun et Cie, à Nancy). Pour la mesure des volumes des gaz de craquage, nous avons utilisé un compteur hydraulique qui donne une précision de  $\pm 0,1$  l.

Les faibles débits de liquides ont été assurés à l'aide d'une seringue dont le piston est poussé, à une vitesse constante, par une crémaillère entraînée par une roue que meut un moteur synchrone. Un jeu de seringues et de roues de différents diamètres permet de faire varier à volonté les débits.

Pour les débits plus importants de liquides ou pour les produits solides à la température ambiante, tels que les oléfines lourdes, nous avons utilisé un débitmètre à tube plongeant (fig. 9). L'hydrocarbure introduit dans le tube **1** par sa tubulure latérale **2** est déplacé par le tube plongeant **3** accroché par un fil **4** à un ensemble constitué par un moteur synchrone réducteur et une poulie de diamètre variable. Une petite quantité de mercure **5** placée au fond du tube **3** compense le poids du liquide déplacé lorsque le tube est au bout de sa course. On peut faire varier le débit du liquide en changeant le réducteur du moteur, en modifiant le diamètre de la poulie ou celui du tube plongeant. Le liquide passe ensuite par un tube en U **6**. La différence de niveau dans les deux branches de ce tube indique les variations de pression du four. Enfin un tube capillaire disposé après le tube en U permet de supprimer les perturbations du débit dues à la vaporisation dans le four.

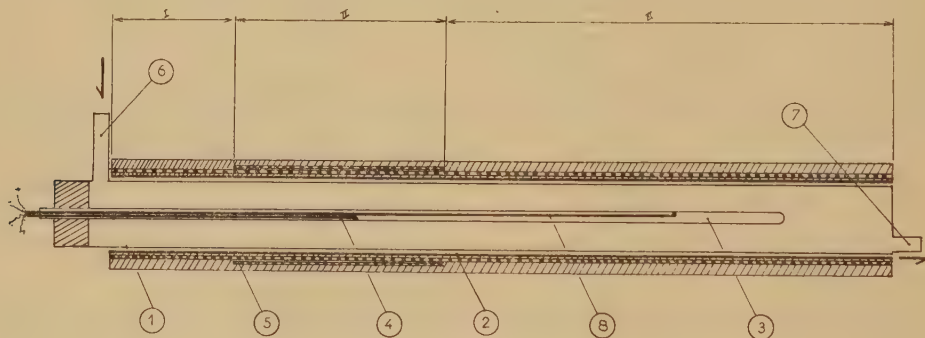


Fig. 7.

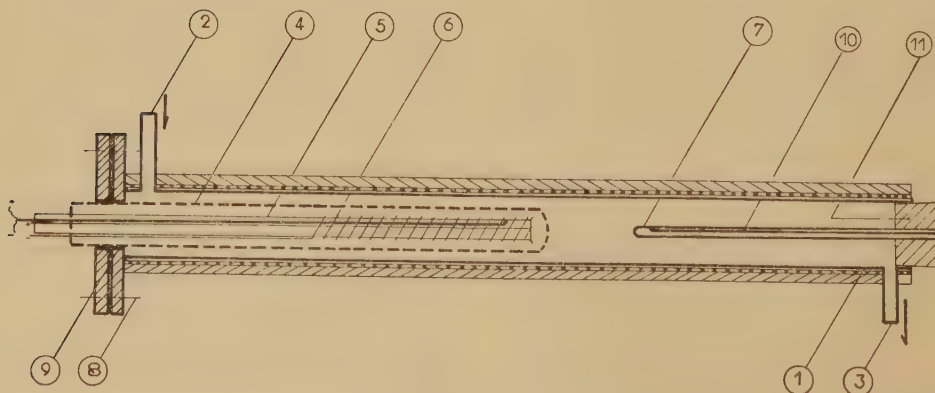


Fig. 8.

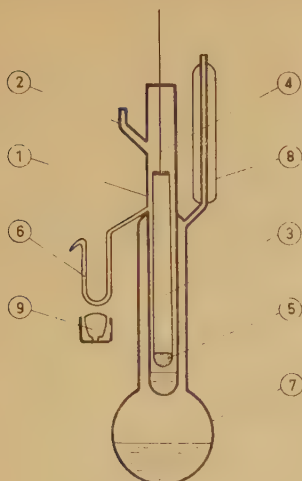
DEBITMETRE POUR LES PRODUITS  
SOLIDES A LA TEMPERATURE AMBIANTE

Fig. 9.

Dans un dispositif à mesure volumétrique, le liquide doit être maintenu à une température constante. Une telle température est réalisée par la jaquette 7 qui, grâce à l'ébullition d'un corps pur, l'eau distillée par exemple, sous la pression atmosphérique, maintient l'oléfine lourde à une température constante. L'eau est recondensée par le réfrigérant 8. Bien entendu, avant le commencement de l'essai de craquage il faut chauffer l'oléfine, pendant 1 h au moins, afin qu'elle atteigne une température constante. Pour empêcher la solidification de l'oléfine lourde dans le tube en U et le capillaire, on chauffe modérément ces tubes par le rayonnement infrarouge d'une lampe 9 protégée par une calotte métallique.

## II. — Matières premières.

Le dodécène-1, le pentadécène-1, le mélange de pentadécène-1, d'hexadécène-1, d'heptadécène-1 et d'octadécène-1 ont été fournis par Chevron « Oronite » de la California Chemical Company.

La distillation dans une colonne argentée de 1 m de longueur et 25 mm de diamètre, remplie d'anneaux de Dixon de 4 mm de diamètre en acier inoxydable, nous a permis d'obtenir des  $\alpha$ -oléfines à plus de 97 % de pureté, les 3 % complémentaires étant des isomères, à doubles liaisons non terminales, ayant le même nombre de carbones.

Les oléfines lourdes ont été obtenues au laboratoire par craquage de la Cire 80 dont les caractéristiques sont les suivantes : carbures saturés normaux, 97 % ; carbures cycliques ou ramifiés, 3 %.

### Préparation du mélange de dodécènes.

En phase homogène, nous avons isomérisé fortement du dodécène-1 dans les conditions opératoires suivantes : dodécène-1, 0,01 mole ; diméthylsulfoxyde, 20 cm<sup>3</sup> ; tertibutoxyde de potassium, 0,004 mole chauffés 1 h à 60° ; taux de transformation, 87 %.

Composition du mélange isomérisé : dodécène-1, 13 % ; dodécène-2 *trans*, 14,16 % ; dodécène-2 *cis*, 72,84 %.

## III. — Identification et dosage des produits.

### A. — Analyse des gaz de craquage.

L'analyse des gaz de craquage a été effectuée dans un appareil d'Orsat perfectionné, construit par les Éts Herman-Moritz. Grâce à deux burettes de 100 cm<sup>3</sup> dont les réservoirs sphériques de 50 cm<sup>3</sup> sont disposés en sens opposé, on peut mesurer les volumes absorbés avec une précision de  $\pm 0,1$  %.

Le gaz carbonique est absorbé dans une solution de soude à 20 % ; les butènes, le propène et le butadiène le sont dans de l'acide sulfurique à 85 % ; l'éthylène dans une solution saturée de

brome et l'oxygène dans une solution à 20 % de pyrogallate de sodium. Le taux d'hydrogène est déterminé par sa combustion dans un four chauffé à 380° contenant de l'oxyde cuivrique et les hydrocarbures saturés sont brûlés dans ce même four à 800°.

Pour tous les essais, nous avons également procédé à une analyse chromatographique en phase gazeuse au moyen d'un appareil, du type Bretagne, de Jobin et Yvon, muni d'une vanne à gaz et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Nous avons utilisé pour la séparation de tous les gaz deux colonnes couplées à remplissage de 3 m de longueur et 3,4 mm de diamètre chacune. La première était remplie avec du chromosorb P 80/100 mesh imprégné de 20 % de sébacate dioctylique, tandis que la seconde avait comme phase stationnaire un mélange à 8 % de nitrate d'argent et 6 % de diéthylèneglycol.

Les conditions opératoires ont été les suivantes : quantité injectée, 0,2 cm<sup>3</sup> ; gaz porteur, azote ; débit, 270 cm<sup>3</sup> par mn ; surpression à l'entrée, 2 kg par cm<sup>2</sup> ; température d'éluion, 30°.

Voici les facteurs de correction, en prenant le butane comme unité : propylène, 1,1 ; éthylène, 1,6 ; méthane, 2,9.

Il n'y a pas de facteurs de correction importants pour les oléfines et dioléfines gazeuses correspondant aux paraffines à même nombre de carbones.

### B. — Analyse des liquides.

L'analyse chromatographique des liquides a constitué une partie déterminante de notre travail. Sans elle, une étude approfondie du craquage des oléfines de 12 à 25 carbones ne serait pas possible.

Pour les liquides de craquage, en premier lieu, nous avons déterminé leur indice de brome selon la norme AFNOR.

Pour identifier et doser les diènes  $\alpha,\omega$  dans les produits de craquage, nous avons couplé la méthode de l'indice de brome et la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Nous avons distillé les produits de craquage d'un alcène-1 pur, le pentadécène-1, pour isoler une coupe d'hydrocarbures de 10 à 13 atomes de carbone, riche en diènes  $\alpha,\omega$ . Ensuite, nous avons séparé par chromatographie préparative, sur une colonne de polypropylèneglycol de 2 m de long et 10 mm de diamètre, les couples oléfines  $\alpha$  + diènes  $\alpha,\omega$  à 10, 11, 12 ou 13 carbones.

Nous avons ensuite vérifié leur pureté à l'aide de la chromatographie analytique. Connaissant les pourcentages d'oléfines et de diènes  $\alpha,\omega$  dans chaque coupe, nous pouvions déterminer la valeur théorique de son indice de brome ; il suffit de la comparer ensuite avec la valeur trouvée expérimentalement par la méthode de l'indice de brome.

Nous avons vérifié la validité de cette technique en préparant des mélanges en proportion connues de diènes  $\alpha,\omega$  et d'oléfines  $\alpha$  (octène-1 et octadiène-1,7) et nous avons retrouvé les taux de diène et de monooléfine par chromatographie. Les erreurs relatives pour le mélange témoin et pour le mélange des produits de craquage sont du même ordre de grandeur.

La nature de ces mélanges a été vérifiée aussi par spectroscopie dans l'infrarouge, après séparation par chromatographie préparative. Les doubles liaisons se trouvent effectivement en bouts de chaînes et les diènes ne présentent pas de bande caractéristique du méthyle.

Voici les conditions opératoires des analyses chromatographiques effectuées sur divers mélanges :

#### a) Produits de craquage du dodécane, du dodécène-1 et du pentadécène-1.

Les liquides provenant du craquage de ces hydrocarbures ont été analysés dans un appareil Perkin-Elmer du type F 20 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Nous avons réalisés les meilleures séparations avec une colonne capillaire d'un diamètre de 0,25 mm pour une longueur de 50 m, ayant comme phase stationnaire du polypropylèneglycol.

Nous avons travaillé en programmation des températures, 10° par minute de 30° jusqu'à 160° ; les produits de craquage du dodécane, du dodécène-1 et du pentadécène-1 sont parfaitement analysés en 35 mn.

Pour le pentadécène-1, quand il s'agit d'un essai de pyrolyse effectué vers 580°, le mélange ne renferme pratiquement que des  $\alpha$ -oléfines et l'hydrocarbure de départ non entré en réaction.

Pour un essai effectué vers 620°, le mélange renferme, outre les oléfines  $\alpha$  en quantités plus grandes, les diènes  $\alpha,\omega$  correspondants.

À des températures de la zone surchauffée plus élevées, l'analyse chromatographique du produit de craquage montre un mélange d'oléfines  $\alpha$ , de diènes  $\alpha,\omega$  et d'hydrocarbures aromatiques.

L'attribution des différents pics de ces chromatogrammes a été vérifiée par étalonnage interne avec des produits obtenus par distillation sur des colonnes à remplissage (nonène-1, décène-1, undécène-1, ...). Nous avons vérifié aussi l'emplacement des pics des hydrocarbures aromatiques par étalonnage interne (25).

Identification et dosage des diènes  $\alpha,\omega$ .

Il nous paraît très important de préciser davantage l'identification et le dosage des diènes  $\alpha,\omega$ .

Pour prouver, en premier lieu, que les pics observés à côté de ceux des  $\alpha$ -oléfines correspondent bien à des diènes à même nombre d'atomes de carbone, nous avons utilisé parallèlement les chromatographies préparative et analytique, suivies d'une méthode de dosage chimique (indice de brome).

## Mode opératoire.

Nous avons distillé sous 1 mm de mercure les produits liquides provenant du craquage du pentadécène-1 (essai n° 2 du tableau Va), afin d'isoler la coupe contenant les hydrocarbures de 10 à 12 carbones. Nous avons effectué ensuite une chromatographie préparative à l'aide d'un appareil « Aerograph Autoprep 700 » et sur une colonne à remplissage de longueur 2 m et diamètre 9 mm, remplie de chromosorb W imprégné à 20 % avec du polyéthylèneglycol; elle nous a permis de séparer les termes à 10, 11 ou 12 carbones, dans les conditions suivantes : température, 160°; pression de gaz porteur, 1 kg; injection de 90 mm<sup>3</sup>. Nous avons vérifié ensuite la pureté des coupes par chromatographie analytique.

Sur chaque coupe comprenant l' $\alpha$ -oléfine et le diène présumé, nous avons déterminé un indice de brome. Par exemple, pour les termes à 12 carbones de l'essai n° 2, il est de 113. Connaissant les indices de brome théoriques pour un  $\alpha$ -oléfine et pour un diène  $\alpha,\omega$  à 12 carbones et connaissant la composition centésimale de la coupe  $\alpha$ -oléfine + diène présumé, il nous est aisé de connaître l'indice de brome théorique du mélange, soit 110.

La concordance approximative entre les indices, calculé et expérimental, démontre la présence du diène.

Pour comprendre la signification du petit écart entre ces deux indices, nous avons également préparé dans les mêmes proportions un mélange artificiel d'octène-1 et d'octadiène-1,7. L'indice expérimental et l'indice théorique ont à peu près le même écart relatif : 177 et 183.

Quant à la position terminale des doubles liaisons, nous avons déjà vu que quand les diènes ne sont pas exclusivement  $\alpha,\omega$ , on obtient non pas deux pics, mais six distincts (voir fig. 5).

## BIBLIOGRAPHIE.

(1) F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 1959; — F. O. RICE, W. R. JOHNSTON et B. L. EVERING, *J. amer. chem. Soc.*,

1932, **54**; — F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 3035; — F. O. RICE et K. F. HERZFELD, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 284; — F. O. RICE et K. K. RICE, *The aliphatic free radicals*, Baltimore, 1935.

(2) B. S. GREENSFELDER et H. H. VOGEL, *Ind. Engng. Chem.*, 1945, **37**, 514; — B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGEL et G. M. GOOD, *Ind. Engng. Chem.*, 1949, **41**, 2573.

(3) B. PAULIS, *Normal paraffins symposium preprints*, Manchester (G. B.), 16 nov. 1966.

(4) B. BLOURI, R. NABAVI et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 336.

(5) P. RUMPF, B. BLOURI et R. NABAVI, Brevet français n° 1457683, du 26.9.65.

(6) B. BLOURI et P. RUMPF, Brevet français 26.2.69, n° 1580552.

(7) H. GAULT et F. A. HESSEL, *Ann. Chim.*, 1924, **2**, 319.

(8) H. GAULT et Y. ALTCHIDJIAN, *Ann. Chim.*, 1924, **2**, 209.

(9) A. KOSSIAKOFF et F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 590.

(10) M. TROPSCH et G. EGLOFF, *Ind. Engng. Chem.*, 1935, **27**, 54.

(11) F. O. RICE et E. TELLER, *J. amer. Phys.*, 1938, **6**, 489.

(12) H. H. VOGEL et G. M. GOOD, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 593.

(13) B. BLOURI et H. GAULT, *Chim. et Ind.*, 1955, **74**, 435.

(14) R. NABAVI, *Thèse de Doctorat* ès sciences physiques, Paris, 1967.

(15) B. BLOURI, 36<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, Septembre 1966.

(16) D. B. MILLER, *Ind. Engng. Chem.*, 1963, **2**, 3, 220.

(17) G. MERSERAU, Brevet États-Unis, 1919, n° 1282906.

(18) M. TROPSCH, PARRISH et G. EGLOFF, *Ind. Engng. Chem.* 1936, **28**, 581.

(19) W. F. WHEELER et K. WOOD, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **7**, 1819.

(20) R. FROLICH, A. F. WESFIELD et G. BYRON, Brevet États-Unis, 1959, n° 2868566.

(21) F. O. RICE, Brevet États-Unis, 1942, n° 2429566.

(22) Goodyear Company, Brevet États-Unis, 1959, n° 2868566.

(23) D. B. MILLER, *Symposium on production and use of alpha olefins*, présenté à la division de pétrochimie de l'*Amer. chem. Soc.*, Los Angeles, 31 mars-5 avril 1963.

(24) K. J. FRECH, Brevet belge, 1963, n° 636788.

(25) D. HÉRAULT, M. FAUVET et B. BLOURI, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 400.

(26) C. CERCEAU, M. LAROCHE et B. BLOURI, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 921; 1970, p. 2323.

(27) M. SEWARC et H. SEHON, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 237,

## N° 320. — Sur le craquage des oléfines en vue de la préparation de diènes à longues chaînes.

### II. — Pyrolyse de mélanges d'oléfines,

par Patrick BEAUPIED (\*) et Byouk BLOURI.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, CNRS, 94-Thiais.)

(Manuscrit reçu le 8.11.71.)

L'étude du craquage thermique de mélanges d'alcènes-1 de 15 à 18 carbones, ou d'oléfines à très longues chaînes, constituant le résidu du craquage de paraffines lourdes, a été réalisée dans une unité-pilote de laboratoire. Les résultats du craquage de ces oléfines lourdes sont tout à fait comparables à ceux qui sont obtenus avec des oléfines pures. Les meilleurs rendements en oléfines et diènes à doubles liaisons terminales sont obtenus dans des fours à plusieurs zones de chauffage.

Dans notre précédent travail, nous avons mis en évidence la possibilité de préparation de diènes à doubles liaisons terminales par craquage thermique contrôlé des  $\alpha$ -oléfines pures (1). En utilisant des fours munis d'une zone surchauffée et dans des conditions opératoires très précises, le taux de ces diènes peut atteindre 30 % par rapport à l' $\alpha$ -oléfine à même nombre de carbones.

(\*) Deuxième partie de la rédaction abrégée de la thèse de doctorat de Patrick BEAUPIED, soutenue le 26 mai 1971 à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris-VI<sup>e</sup>.

Cependant, du point de vue économique, il n'est pas intéressant de craquer des produits aussi précieux que les  $\alpha$ -oléfines à 12 ou 15 carbones, pour préparer des mélanges riches en diènes.

Poursuivant notre étude du craquage contrôlé des oléfines, nous avons voulu d'une part examiner le comportement d'un mélange d'alcènes-1 de 15 à 18 carbones et d'autre part soumettre au craquage thermique les mélanges d'oléfines et paraffines à très longues chaînes (plus de 40 carbones) qui constituent les résidus des craquages des paraffines lourdes.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*  
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2<sup>e</sup> trimestre 1972.  
Masson et C<sup>ie</sup> éditeurs, Paris.

*Imprimé en France.*







**SUR LE CRAQUAGE DES OLÉFINES  
EN VUE DE LA PRÉPARATION DE DIÈNES  
A LONGUES CHAINES.  
II. — PYROLYSE DE MÉLANGES D'OLÉFINES,**

par

Patrick BEAUPIED et Byouk BLOURI.



Identification et dosage des diènes  $\alpha,\omega$ .

Il nous paraît très important de préciser davantage l'identification et le dosage des diènes  $\alpha,\omega$ .

Pour prouver, en premier lieu, que les pics observés à côté de ceux des  $\alpha$ -oléfines correspondent bien à des diènes à même nombre d'atomes de carbone, nous avons utilisé parallèlement les chromatographies préparative et analytique, suivies d'une méthode de dosage chimique (indice de brome).

## Mode opératoire.

Nous avons distillé sous 1 mm de mercure les produits liquides provenant du craquage du pentadécène-1 (essai n° 2 du tableau Va), afin d'isoler la coupe contenant les hydrocarbures de 10 à 12 carbones. Nous avons effectué ensuite une chromatographie préparative à l'aide d'un appareil « Aerograph Autoprep 700 » et sur une colonne à remplissage de longueur 2 m et diamètre 9 mm, remplie de chromosorb W imprégné à 20 % avec du polyéthylène glycol; elle nous a permis de séparer les termes à 10, 11 ou 12 carbones, dans les conditions suivantes: température, 160°; pression de gaz porteur, 1 kg; injection de 90 mm<sup>3</sup>. Nous avons vérifié ensuite la pureté des coupes par chromatographie analytique.

Sur chaque coupe comprenant l' $\alpha$ -oléfine et le diène présumé, nous avons déterminé un indice de brome. Par exemple, pour les termes à 12 carbones de l'essai n° 2, il est de 113. Connaissant les indices de brome théoriques pour une  $\alpha$ -oléfine et pour un diène  $\alpha,\omega$  à 12 carbones et connaissant la composition centésimale de la coupe  $\alpha$ -oléfine + diène présumé, il nous est aisé de connaître l'indice de brome théorique du mélange, soit 110.

La concordance approximative entre les indices, calculé et expérimental, démontre la présence du diène.

Pour comprendre la signification du petit écart entre ces deux indices, nous avons également préparé dans les mêmes proportions un mélange artificiel d'octène-1 et d'octadiène-1,7. L'indice expérimental et l'indice théorique ont à peu près le même écart relatif: 177 et 183.

Quant à la position terminale des doubles liaisons, nous avons déjà vu que quand les diènes ne sont pas exclusivement  $\alpha,\omega$ , on obtient non pas deux pics, mais six distincts (voir fig. 5).

## BIBLIOGRAPHIE.

(1) F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 1959; — F. O. RICE, W. R. JOHNSTON et B. L. EVERING, *J. amer. chem. Soc.*,

1932, **54**; — F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 3035; — F. O. RICE et K. F. HERZFELD, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 284; — F. O. RICE et K. K. RICE, *The aliphatic free radicals*, Baltimore, 1935.

(2) B. S. GREENSFELDER et H. H. VOGEL, *Ind. Engng. Chem.*, 1945, **37**, 514; — B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGEL et G. M. GOOD, *Ind. Engng. Chem.*, 1949, **41**, 2573.

(3) B. PAULIS, *Normal paraffins symposium preprints*, Manchester (G. B.), 16 nov. 1966.

(4) B. BLOURI, R. NABAVI et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 336.

(5) P. RUMPF, B. BLOURI et R. NABAVI, Brevet français n° 1457683, du 26.9.65.

(6) B. BLOURI et P. RUMPF, Brevet français 26.2.69, n° 1580552.

(7) H. GAULT et F. A. HESSEL, *Ann. Chim.*, 1924, **2**, 319.

(8) H. GAULT et Y. ALTCHIDJIAN, *Ann. Chim.*, 1924, **2**, 209.

(9) A. KOSSIAKOFF et F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 590.

(10) M. TROPSCH et G. EGLOFF, *Ind. Engng. Chem.*, 1935, **27**, 54.

(11) F. O. RICE et E. TELLER, *J. amer. Phys.*, 1938, **6**, 489.

(12) H. H. VOGEL et G. M. GOOD, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 593.

(13) B. BLOURI et H. GAULT, *Chim. et Ind.*, 1955, **74**, 435.

(14) R. NABAVI, *Thèse de Doctorat* ès sciences physiques, Paris, 1967.

(15) B. BLOURI, 36<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, Septembre 1966.

(16) D. B. MILLER, *Ind. Engng. Chem.*, 1963, **2**, 3, 220.

(17) G. MERSEAU, Brevet États-Unis, 1919, n° 1282906.

(18) M. TROPSCH, PARRISH et G. EGLOFF, *Ind. Engng. Chem.*, 1936, **28**, 581.

(19) W. F. WHEELER et K. WOOD, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **7**, 1819.

(20) R. FROLICH, A. F. WESFIELD et G. BYRON, Brevet États-Unis, 1959, n° 2868566.

(21) F. O. RICE, Brevet États-Unis, 1942, n° 2429566.

(22) Goodyear Company, Brevet États-Unis, 1959, n° 2868566.

(23) D. B. MILLER, *Symposium on production and use of alpha olefins*, présenté à la division de pétrochimie de l'Amer. chem. Soc., Los Angeles, 31 mars-5 avril 1963.

(24) K. J. FRECH, Brevet belge, 1963, n° 636788.

(25) D. HÉRAULT, M. FAUVET et B. BLOURI, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 400.

(26) C. CERCEAU, M. LAROCHE et B. BLOURI, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 921; 1970, p. 2323.

(27) M. SEWARCH et H. SEHON, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 237,

## N° 320. — Sur le craquage des oléfines en vue de la préparation de diènes à longues chaînes.

### II. — Pyrolyse de mélanges d'oléfines,

par Patrick BEAUPIED (\*) et Byouk BLOURI.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, CNRS, 94-Thiais.)

(Manuscrit reçu le 8.11.71.)

L'étude du craquage thermique de mélanges d'alcènes-1 de 15 à 18 carbones, ou d'oléfines à très longues chaînes, constituant le résidu du craquage de paraffines lourdes, a été réalisée dans une unité-pilote de laboratoire. Les résultats du craquage de ces oléfines lourdes sont tout à fait comparables à ceux qui sont obtenus avec des oléfines pures. Les meilleurs rendements en oléfines et diènes à doubles liaisons terminales sont obtenus dans des fours à plusieurs zones de chauffage.

Dans notre précédent travail, nous avons mis en évidence la possibilité de préparation de diènes à doubles liaisons terminales par craquage thermique contrôlé des  $\alpha$ -oléfines pures (1). En utilisant des fours munis d'une zone surchauffée et dans des conditions opératoires très précises, le taux de ces diènes peut atteindre 30 % par rapport à l' $\alpha$ -oléfine à même nombre de carbones.

(\*) Deuxième partie de la rédaction abrégée de la thèse de doctorat de Patrick BEAUPIED, soutenue le 26 mai 1971 à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris-VI<sup>e</sup>.

Cependant, du point de vue économique, il n'est pas intéressant de craquer des produits aussi précieux que les  $\alpha$ -oléfines à 12 ou 15 carbones, pour préparer des mélanges riches en diènes.

Poursuivant notre étude du craquage contrôlé des oléfines, nous avons voulu d'une part examiner le comportement d'un mélange d'alcènes-1 de 15 à 18 carbones et d'autre part soumettre au craquage thermique les mélanges d'oléfines et paraffines à très longues chaînes (plus de 40 carbones) qui constituent les résidus des craquages des paraffines lourdes.

Le four et l'appareillage utilisés pour le craquage de mélanges d'alcènes-1 de 15 à 18 carbones sont analogues à ceux qui ont été utilisés pour les oléfines pures (1); mais pour le craquage des paraffines lourdes et de leurs résidus de distillation, nous avons réalisé au laboratoire un petit appareil pilote dont la description est donnée dans la partie expérimentale de ce mémoire.

### 1. — Pyrolyse de mélanges d'alcènes-1 de 15 à 18 carbones.

En faisant varier la température de la zone II du four à plusieurs zones de chauffage déjà décrit (1), nous avons effectué quatre essais de craquage d'un mélange renfermant 38 % de pentadécène-1; 30 % d'hexadécène-1; 20 % d'heptadécène-1 et 12 % d'octodécène-1.

En nous basant sur les résultats obtenus au cours du craquage du dodécène-1 et du pentadécène-1, nous avons cherché aussi pour le mélange d' $\alpha$ -oléfines les conditions opératoires optimales de formation des dioléfines. Pour cela, nous avons réglé la température du réacteur à 400° et nous avons fait varier la température de la zone II en la surchauffant successivement par 102, 106, 115 ou 120 W. En effet, pour régler d'une façon précise la température de cette zone surchauffée, nous n'avons pas tenu compte des gradients de température, mais de la puissance électrique fournie. Cette zone étant à l'intérieur du four, les pertes calorifiques sont beaucoup moins importantes que lors du chauffage par une résistance extérieure et on peut obtenir un réglage précis des calories introduites, par l'intermédiaire d'un alternostat. Avec un régulateur automatique de température, on commande la température d'un point précis, mais non la zone de réaction proprement dite.

Nous avons contrôlé l'avancement des réactions de

craquage en déterminant le débit des hydrocarbures formés. Le débit des hydrocarbures soumis au craquage et celui du gaz porteur ont été maintenus constants.

Dans le tableau I, on remarque tout de suite que les meilleurs rendements en dioléfines sont obtenus entre 102 et 115 W, ce qui correspond à une gamme de température très étroite (une quinzaine de degrés environ).

Si l'on fournit moins de 102 W, on amorce à peine les réactions en chaîne qui donnent des diènes  $\alpha,\omega$ ; entre 102 et 115 W, (effectivement entre 645 et 660° environ), plus précisément vers 106 W, la formation des diènes  $\alpha,\omega$  passe par un maximum, alors que le taux d' $\alpha$ -oléfines le plus élevé se situe vers 115 W (fig. 1). Cela montre bien la fragilité relative des diènes par rapport aux  $\alpha$ -oléfines.

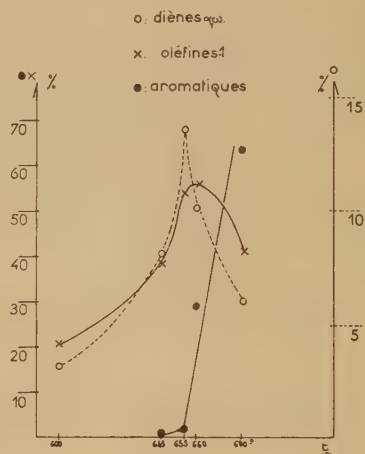


Fig. 1.

TABLEAU I

*Craquage d'un mélange d' $\alpha$ -oléfines de 15 à 18 carbones.*

Débit des hydrocarbures : 30,2 g/h; débit du gaz porteur : 14 l/h; volume du réacteur : 400 cm<sup>3</sup>.

| N° de l'essai                                             |                                             | 1     | 2     | 3     | 4     |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Four à trois zones                                        | Température zones I et III .....            | 400°  | 400°  | 400°  | 400°  |
|                                                           | Température zone II .....                   | 102 W | 106 W | 115 W | 120 W |
|                                                           | Débit des liquides de craquage en g % ..... | 58,00 | 52,00 | 38,00 | 28,00 |
|                                                           | Débit des gaz de craquage en g % .....      | 41,90 | 47,70 | 61,20 | 71,00 |
| Taux des diènes par rapport aux alcènes-1 en moles % .... |                                             | 20    | 25    | 17    | 14    |
| Composition des hydrocarbures gazeux en g %               | Méthane .....                               | 6,91  | 7,47  | 8,39  | 9,10  |
|                                                           | Éthane .....                                | 6,16  | 7,04  | 6,75  | 5,87  |
|                                                           | Éthylène .....                              | 27,43 | 29,29 | 32,65 | 31,98 |
|                                                           | Propane .....                               | 0,88  | 0,97  | 0,91  | 0,96  |
|                                                           | Propène .....                               | 30,54 | 29,76 | 28,84 | 29,24 |
|                                                           | Butènes .....                               | 21,14 | 13,79 | 11,35 | 11,57 |
| Composition des liquides de craquage en g %               | Butadiène .....                             | 6,91  | 11,65 | 11,09 | 11,24 |
|                                                           | Alcènes-1 de 15 à 18 carbones ....          | 53,53 | 32,28 | 28,00 | 37,60 |
|                                                           | Alcènes-1 résultant du craquage ...         | 38,45 | 54,19 | 56,14 | 41,38 |
|                                                           | Diènes- $\alpha, \omega$ .....              | 8,02  | 13,53 | 10,06 | 6,10  |
|                                                           | Hydrocarbures aromatiques .....             | T     | T     | 5,80  | 12,82 |
|                                                           | Hydrocarbures non identifiés .....          |       |       |       | 2,10  |
| Composition des diènes $\alpha, \omega$ en g %            | Octadiène-1,7 .....                         | 0,97  | 3,26  | 1,86  | 1,68  |
|                                                           | Nonadiène-1,8 .....                         | 0,97  | 2,28  | 2,34  | T     |
|                                                           | Décadiène-1,9 .....                         | 1,09  | 1,82  | 1,52  | T     |
|                                                           | Undécadiène-1,10 .....                      | 1,14  | 1,79  | 1,26  | 0,88  |
|                                                           | Dodécadiène-1,11 .....                      | 1,36  | 2,16  | 1,50  | 1,70  |
|                                                           | Tridécadiène-1,12 .....                     | 1,35  | 1,40  | 1,15  | 1,15  |
|                                                           | Tétradécadiène-1,13 .....                   | 1,14  | 0,82  | 0,43  | 0,69  |

T : traces.

Le meilleur taux de diènes correspond à un mélange où il n'y a pas encore d'hydrocarbures aromatiques, tandis que le plus grand pourcentage d' $\alpha$ -oléfines est déjà accompagné d'un peu d'hydrocarbures aromatiques.

Ce fait est en accord avec l'hypothèse d'une cyclisation des diènes, suivie d'une déshydrogénation en hydrocarbures aromatiques. Elle n'exclut pas nécessairement la possibilité que la condensation des  $\alpha$ -oléfines avec les diènes soit une autre voie d'accès aux hydrocarbures aromatiques. Quoi qu'il en soit, à partir de 660° environ (115 W), les réactions d'aromatisation prédominent.

Par conséquent, pour obtenir des mélanges riches en diènes  $\alpha,\omega$ , il faut travailler dans une zone de températures très restreinte. Comme nous l'avions déjà constaté à propos du craquage du pentadécène-1, un tel réglage des températures n'est pas possible avec un régulateur automatique, même à température modulée: on doit *doser avec précision la quantité auxiliaire de chaleur fournie à la zone II* au moyen d'un courant électrique ou par combustion d'hydrocarbures gazeux.

## II. — Pyrolyse de mélanges d' $\alpha$ -oléfines et de paraffines.

Les essais précédents ont indiqué les principales réactions qui interviennent lors du craquage d' $\alpha$ -oléfines pures ou isomérisées et de mélange d'oléfines de masses moléculaires différentes.

Pour obtenir dans l'industrie des diènes  $\alpha,\omega$ , il n'est pas intéressant d'utiliser des matières premières aussi « nobles ». C'est pourquoi, après une étude du craquage de paraffines très lourdes, nous avons soumis à une seconde pyrolyse le mélange d'oléfines à longues chaînes et de paraffines que nous avons obtenu.

Tous ces produits lourds du pétrole nous ont été fournis à titre gracieux par la société française des Pétroles BP, dans le cadre d'une collaboration avec cette société. Ils sont extraits des fractions du pétrole de la manière suivante:

### a) Paraffines dures (fondant à 50-52°, 60-62° ou 80°).

Le résidu de la distillation, sous la pression atmosphérique, du pétrole brut (en provenance du Koweït ou du Sahara) est soumis à une distillation sous pression réduite. Il fournit quatre fractions qui fondent à 20, 30, 45 ou 80°.

Un traitement par le furfural élimine les hydrocarbures aromatiques de ces distillats et une cristallisation

dans la butanone-2 technique fournit des paraffines purifiées:

- le distillat fondant à 20° conduit à des paraffines fondant entre 48 et 52°;
- le distillat fondant à 30° conduit à des paraffines fondant entre 54 et 58°;
- le distillat fondant à 45° conduit à des paraffines fondant entre 58 et 62°;
- le distillat fondant à 80° conduit à des paraffines fondant à 80° (cire 80).

b) Le « gatsch 80/95 K » est une fraction lourde du distillat sous pression réduite, non traitée par les solvants. Il contient des quantités appréciables de paraffines ramifiées et des hydrocarbures aromatiques alkylés.

Nous avons étudié la pyrolyse de ces produits dans le four de craquage pilote (fig. 2) et bien qu'ils soient très impurs, nous avons obtenu des résultats intéressants en ce qui concerne les rendements en  $\alpha$ -oléfines et les taux de transformation par passe (tableaux II et III).

Comme dans tous les craquages purement thermiques, nous recueillons la gamme complète des  $\alpha$ -oléfines que nous parvenons à analyser jusqu'à 26 carbones.

Pour avoir un bon rendement en diènes  $\alpha,\omega$  de 8 à 17 carbones, on doit éviter, en premier lieu, un craquage trop poussé des cires ou des gatsches, car il convient de faire surtout des  $\alpha$ -oléfines à très longues chaînes (18 à 36 atomes de carbone). C'est un second craquage (subi par ces oléfines) qui peut donner des mélanges riches en diènes  $\alpha,\omega$  et en  $\alpha$ -oléfines de 5 à 18 carbones (2).

### A. — Craquage de paraffines lourdes.

#### 1) « Cire 80 ».

Voici les conditions opératoires du craquage réalisé dans notre unité pilote de laboratoire.

Nous avons fixé la température du four à 440° et la température de la zone surchauffée à 670°; le débit de paraffine est de 0,96 kg/h; le débit du gaz porteur (azote) est de 0,035 m<sup>3</sup>/h. On obtient un liquide de craquage dont le débit est de 0,50 kg/h; le rapport des masses *liquide de craquage/gaz de craquage* est égal à 1,1.

42 % de ce liquide distille sous 1 mm de mercure avant 150°. D'après la chromatographie en phase gazeuse, il renferme 78 % d' $\alpha$ -oléfines ayant de 5 à 18 carbones (dont 51 % de 10 à 17 atomes de carbone). Le taux des oléfines dans les 58 % de résidu non distillé est évalué, d'après l'indice de brome, à 75 %.

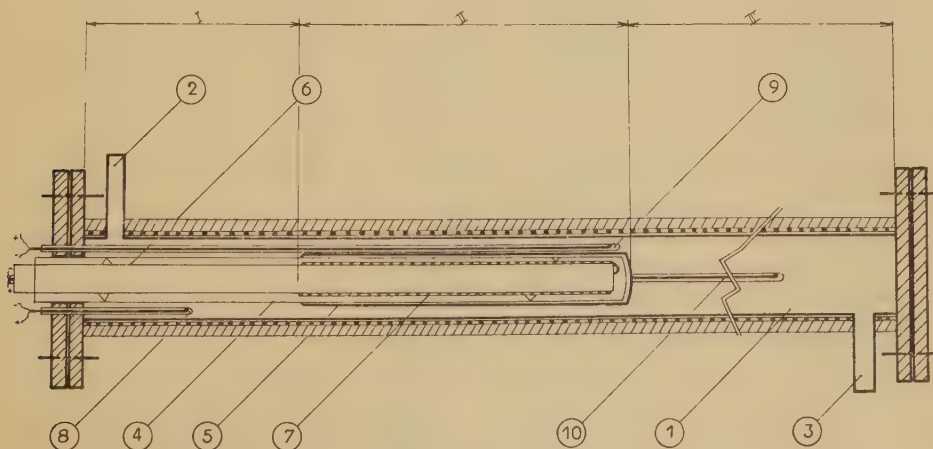


Fig. 2.

TABLEAU II. — Craquage des paraffines lourdes.

Débit de l'hydrocarbure : 200 cm<sup>3</sup>/h; débit du gaz porteur : 26 l/h; volume apparent de la masse de remplissage : 1 l; température du four : 440°; température de la zone surchauffée : inférieure à 680°.

| N° de l'essai                                           |                              | 1     | 2     | 3       | 4      |
|---------------------------------------------------------|------------------------------|-------|-------|---------|--------|
| Nature des paraffines                                   |                              | 50-52 | 60-62 | Cire 80 | Gatsch |
| Puissance du surchauffage en watts                      |                              | 135   | 115   | 115     | 110    |
| Débit des liquides de craquage en g/h                   |                              | 90    | 94    | 83      | 97     |
| Débit des gaz de craquage en g/h                        |                              | 57,7  | 55,5  | 64      | 67     |
| Débit des gaz de craquage en l/h                        |                              | 42    | 40    | 45      | 46     |
| Durée de l'essai en continu en h                        |                              | 10    | 8     | 10      | 8      |
| Indice de brome des liquides de craquage                |                              | 63    | 70,4  | 78,4    | 85     |
| Composition des liquides en g %                         | Paraffines n'ayant pas réagi | 33    | 30    | 20      | 6,7    |
|                                                         | $\alpha$ -Oléfines           | 65    | 69    | 71,3    | 80 (*) |
|                                                         | Autres hydrocar.             | 2     | 1     | 8,6     | 13,2   |
| Composition des gaz en v %                              | Azote                        | 46    | 45    | 31      | 34     |
|                                                         | Hydr. éthyléniques           | 39,3  | 37,4  | 47,3    | 46,2   |
|                                                         | Hydr. saturés                | 17,2  | 16,5  | 14,5    | 18     |
|                                                         | Hydrogène                    | 1,8   | 1     | 1,5     | 1,8    |
| Taux % de paraffines transformées en $\alpha$ -oléfines |                              | 48    | 51    | 46      | 59     |
| Composition des hydrocarbures gazeux en v %             | Méthane                      | 19,90 | 21,40 | 23,44   | 21,20  |
|                                                         | Éthane                       | 9,64  | 12,20 | 13,19   | 13,43  |
|                                                         | Éthylène                     | 36,74 | 36    | 29,68   | 30,50  |
|                                                         | Propane                      | 1,51  | 1,80  | 2,48    | 2,08   |
|                                                         | Propène                      | 18,37 | 16,80 | 18,84   | 17,82  |
|                                                         | Butènes                      | 8,75  | 7,50  | 7,93    | 9,88   |
|                                                         | Butadiène                    | 5,04  | 4,20  | 4,21    | 5,07   |

(\*) Une partie de ces oléfines peuvent avoir une liaison interne.

TABLEAU III. — Craquage des paraffines lourdes (suite).

| N° de l'essai                             |                                | 1     | 2    | 3    | 4    |
|-------------------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|
| Composition des $\alpha$ -oléfines en g % | Pentène et hexène              | 11,25 | 1,98 | T    | 0,92 |
|                                           | Heptène                        | 7,10  | 2,10 | 3,30 | 2,16 |
|                                           | Octène                         | 5,36  | 1,90 | 4,19 | 3,61 |
|                                           | Nonène                         | 3,79  | 2    | 2,74 | 3,37 |
|                                           | Décène                         | 4,35  | 3,11 | 2,80 | 3,73 |
|                                           | Undécène                       | 3,80  | 3,37 | 3,94 | 5,52 |
|                                           | Dodécène                       | 3,47  | 3,26 | 3,45 | 4,49 |
|                                           | Tridécène                      | 3,64  | 3,62 | 3,41 | 3,78 |
|                                           | Tétradécène                    | 3,69  | 4,56 | 4,08 | 3,91 |
|                                           | Pentadécène                    | 3,42  | 4,71 | 4,45 | 4,68 |
|                                           | Hexadécène                     | 2,84  | 4,49 | 4,29 | 4,21 |
|                                           | Heptadécène                    | 2,55  | 3,73 | 4,30 | 3,29 |
|                                           | Octodécène                     | 2,12  | 2,42 | 3,48 | 2,50 |
|                                           | Nonadécène                     | 2,02  | 1,35 | 2,68 | 1,51 |
|                                           | Eicosène                       | 1,62  | 0,29 | 1,40 | 0,77 |
|                                           | Heneicosène                    | 1,36  | 0,28 | 0,60 | 0,52 |
|                                           | Docosène                       | 1,43  | —    | 0,37 | 0,22 |
|                                           | Tricosène                      | 0,55  |      |      |      |
|                                           | Tétracosène                    | 0,59  |      |      |      |
|                                           | Pentacosène                    | T     | (*)  |      |      |
|                                           | Hexacosène                     | T     |      |      |      |
| Composition des paraffines en g %         | Paraffines de 13 à 19 carbones | 1,31  | 1,44 | 2,91 |      |
|                                           | Eicosane                       | 1,02  |      |      |      |
|                                           | Heneicosane                    | 2,84  |      |      |      |
|                                           | Docosane                       | 5,23  |      |      |      |
|                                           | Tricosane                      | 6,34  |      |      |      |
|                                           | Tétracosane                    | 5,39  |      |      |      |
|                                           | Pentacosane                    | 4,26  |      |      |      |
|                                           | Hexacosane                     | 3,12  |      |      |      |
|                                           | Heptacosane                    | 1,85  |      |      |      |
|                                           | Octocosane                     | 1,31  |      |      |      |
|                                           | Nonacosane                     | 1,06  |      |      |      |

T : traces.

(\*) Le taux global des  $\alpha$ -oléfines à plus de 20 carbones est calculé d'après l'indice de brome des produits non distillés.

## 2) « Gatsch 80/95 K ».

Dans l'unité pilote de laboratoire, nous avons fait un premier craquage du « gatsch 80/95 K » dans les conditions opératoires suivantes: débit du gatsch: 0,96 kg/h; débit du gaz porteur: 0,035 m<sup>3</sup>/h; température du four: 400°; température de la zone surchauffée: 550°; débit des liquides de craquage: 0,70 kg/h; poids approximatif des gaz de craquage: 0,25 kg/h; débit des gaz de craquage: 180 l/h; rendement total en masses: 73 %; rapport des masses liquides de craquage/gaz de craquage: 2,80.

20 % du mélange liquide recueilli distille sous 1 mm de mercure jusqu'à 150°. D'après la chromatographie en phase gazeuse, il renferme environ 70 % d' $\alpha$ -oléfinés (dont 55 % de 10 à 17 atomes de carbone) et 7,52 % de diènes de 9 à 15 carbones.

Le taux d'oléfine des 80 % de résidu non distillé est évalué, d'après l'indice de brome, à 72 %.

TABLEAU IV

Analyse chromatographique des hydrocarbures gazeux et liquides obtenus par craquage du résidu de la « cire 80 ».

| Analyse des hydrocarbures gazeux en v % |        |
|-----------------------------------------|--------|
| Méthane .....                           | 27,00  |
| Éthane .....                            | 10,41  |
| Éthylène .....                          | 34,71  |
| Propane .....                           | 1,19   |
| Propène .....                           | 17,90  |
| Butane .....                            | traces |
| Isobutène .....                         | traces |
| Butène-1 + 2 trans .....                | 5,50   |
| Butène-2 cis .....                      | traces |
| Butadiène .....                         | 3,30   |

| Analyse des hydrocarbures liquides en g %         |       |
|---------------------------------------------------|-------|
| Coupe C <sub>7</sub> à C <sub>10</sub> : 25,81 %  |       |
| Heptène-1 .....                                   | 5,75  |
| Octène-1 .....                                    | 4,04  |
| Octadiène-1,7 .....                               | 0,53  |
| Nonène-1 .....                                    | 4,45  |
| Nonadiène-1,8 .....                               | 0,94  |
| Décène-1 .....                                    | 6,07  |
| Décadiène-1,9 .....                               | 0,94  |
| Aromatiques .....                                 | 3,09  |
| Coupe C <sub>11</sub> à C <sub>14</sub> : 26,20 % |       |
| Undécène-1 .....                                  | 5,39  |
| Undécadiène-1,10 .....                            | 1,07  |
| Dodécène .....                                    | 5,99  |
| Dodécadiène-1,11 .....                            | 1,19  |
| Tridécène-1 .....                                 | 5,27  |
| Tridécadiène-1,12 .....                           | 1,19  |
| Tétradécène .....                                 | 5,15  |
| Tétradécadiène-1,13 .....                         | 0,95  |
| Coupe C <sub>15</sub> à C <sub>21</sub> : 46,60 % |       |
| Pentadécène-1 .....                               | 11,87 |
| Pentadécadiène-1,14 .....                         | 1,21  |
| Hexadécène-1 .....                                | 9,98  |
| Hexadécadiène-1,15 .....                          | 0,94  |
| Heptadécène-1 .....                               | 8,99  |
| Heptadécadiène-1,16 .....                         | 0,89  |
| Octadécène-1 .....                                | 7,37  |
| Octodécadiène-1,17 .....                          | 0,53  |
| Nonadécène .....                                  | 2,30  |
| Eicosène .....                                    | 1,57  |
| Heneicosène .....                                 | 0,95  |

## B. — Pyrolyse des résidus du craquage de paraffines lourdes.

## 1) Pyrolyse du résidu provenant du craquage de la « cire 80 ».

Ce produit est craqué dans le four à trois zones, dans les conditions opératoires suivantes: débit du résidu: 80 g/h; débit du gaz porteur: 0,026 m<sup>3</sup>/h; température du four: 400°; température de la zone II: 660°; débit du liquide de craquage: 54 g/h; débit du gaz de craquage: 25 g/h; rapport des masses liquide de craquage/gaz de craquage: 2,16.

40 % de ce liquide distille sous 1 mm de mercure jusqu'à 150° et le distillat, analysé par chromatographie en phase gazeuse, a la composition consignée dans le tableau IV.

TABLEAU V

Analyse chromatographique des hydrocarbures gazeux et liquides obtenus par craquage du résidu du « gatsch 80/95 K ».

| Analyse des hydrocarbures gazeux en v % |       |
|-----------------------------------------|-------|
| Méthane .....                           | 21,20 |
| Éthane .....                            | 8,30  |
| Éthylène .....                          | 36,10 |
| Propane .....                           | 0,80  |
| Propène .....                           | 16,70 |
| Butènes .....                           | 7,40  |
| Butadiènes .....                        | 5,80  |
| Méthyl-2 pentène-1 .....                | 3,60  |

| Analyse des hydrocarbures liquides en g %         |        |
|---------------------------------------------------|--------|
| Coupe C <sub>8</sub> à C <sub>10</sub> : 14,90 %  |        |
| Pentène-1 .....                                   | traces |
| Hexène-1 .....                                    | 0,80   |
| Heptène-1 .....                                   | 1,60   |
| Octène-1 .....                                    | 2,00   |
| Octadiène-1,7 .....                               | 0,80   |
| Nonène-1 .....                                    | 2,80   |
| Nonadiène-1,8 .....                               | 0,80   |
| Décène-1 .....                                    | 5,00   |
| Décadiène-1,9 .....                               | 1,10   |
| Coupe C <sub>11</sub> à C <sub>18</sub> : 34,70 % |        |
| Undécène-1 .....                                  | 5,50   |
| Undécadiène-1,10 .....                            | 0,90   |
| Dodécène-1 .....                                  | 5,30   |
| Dodécadiène-1,11 .....                            | 1,30   |
| Tridécène-1 .....                                 | 5,50   |
| Tridécadiène-1,12 .....                           | 1,10   |
| Tétradécène-1 .....                               | 6,50   |
| Tétradécadiène-1,13 .....                         | 1,10   |
| Pentadécène-1 .....                               | 6,60   |
| Pentadécadiène-1,14 .....                         | 0,90   |
| Coupe C <sub>19</sub> à C <sub>24</sub> : 20,80 % |        |
| Hexadécène-1 .....                                | 6,30   |
| Hexadécadiène-1,15 .....                          | 0,90   |
| Heptadécène-1 .....                               | 5,00   |
| Heptadécadiène-1,10 .....                         | 0,60   |
| Octodécène-1 .....                                | 3,40   |
| Octodécadiène-1,17 .....                          | 0,40   |
| Nonadécène-1 .....                                | 2,40   |
| Nonadécadiène-1,18 .....                          | traces |
| Tricosène .....                                   | 1,40   |
| Heneicosène .....                                 | 0,40   |
| Docosène .....                                    | traces |
| Tricosène .....                                   | traces |
| Tétracosène .....                                 | traces |
| Aromatiques .....                                 | 10,00  |
| Non identifiés .....                              | 20,00  |

Le taux d'oléfines des 60 % du résidu non distillé est évalué d'après l'indice de brome à 80 %. Ce résidu peut être craqué de nouveau dans le four à zone surchauffée pour fournir des mélanges riches en  $\alpha$ -oléfines et en diènes  $\alpha, \omega$  de 7 à 17 carbonés.

## 2) Pyrolyse du résidu provenant du craquage du « gatsch 80/95 K ».

Le résidu non distillé est craqué dans le four n° 1 à plusieurs zones de chauffage, dans les conditions opératoires suivantes: débit de la charge: 0,16 kg/h; débit du gaz porteur: 0,035 m<sup>3</sup>/h; température du four: 400°; température de la zone II: 630°; débit du liquide de craquage: 0,10 kg/h; débit des gaz de craquage: 42 l/h; rapport des masses liquide de craquage/gaz de craquage: 1,66.

60 % du liquide de craquage distille sous 1 mm de mercure jusqu'à 150°. Le distillat, analysé par chromatographie en phase gazeuse, présente une composition consignée dans le tableau V.

Le taux d'oléfines des 40 % de résidu de distillation est évalué, d'après l'indice de brome, à 40 %. Il peut donc être recyclé à son tour.

En conclusion, le craquage thermique contrôlé des hydrocarbures normaux peut être considéré comme une méthode intéressante pour la préparation des  $\alpha$ -oléfines et des diènes  $\alpha, \omega$ . Bien entendu, il ne faut pas préparer d'une part des  $\alpha$ -oléfines, les isoler et les craquer pour avoir des mélanges riches en diènes  $\alpha, \omega$  et  $\alpha$ -oléfines à plus courtes chaînes. Une telle séparation n'est pas rentable, elle n'est même pas possible.

Au contraire, c'est le mélange d' $\alpha$ -oléfines à très longues chaînes et de paraffines non entrées en réaction qui se révèle une excellente matière première pour la préparation des mélanges d' $\alpha$ -oléfines à plus courtes chaînes et de diènes  $\alpha, \omega$  de longueur de chaîne assez recherchée: 8 à 14 carbonés. Quant à la séparation des  $\alpha$ -oléfines et des diènes à même nombre de carbonés, elle est réalisable après transformation de ces hydrocarbures non saturés en composés possédant un ou deux groupements terminaux.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Appareillage.

#### Unité pilote de laboratoire.

##### Description du réacteur.

Le four (fig. 2) est construit en acier inoxydable de diamètre 50/52 pour une longueur de 1 200 mm 1. L'arrivée et la sortie des produits sont assurées respectivement par des tubulures métalliques 2 et 3 soudées sur le gros tube.

La zone surchauffée est constituée par trois tubes coaxiaux. Un premier tube de 650 mm de long pour un diamètre de 28,5 mm en acier inoxydable 4 est fermé à l'une des extrémités. Ce tube est recouvert par un tube en quartz 5 couissant librement. La présence de cette gaine en quartz est nécessaire pour éviter l'action catalytique néfaste de la gaine en acier inoxydable; d'autre part, cette gaine en quartz doit être « flottante » afin d'éviter que les différences de dilatation entre le quartz et l'acier n'en provoquent la destruction. A l'intérieur du tube en acier inoxydable 4 se place un tube en « silimanite H » 6 support de la résistance électrique 7 qui est isolée du tube en acier inoxydable grâce à des anneaux de quartz. La partie utile de cette zone surchauffée est de 300 mm.

La température du four et de la zone surchauffée est réglée et contrôlée par deux thermocouples 8 et 9 portés par des gaines en acier inoxydable situées en avant et au milieu de la zone surchauffée. La température du four est réglée en outre par un autre thermocouple 10 porté également par une gaine en acier inoxydable. L'étanchéité de l'ensemble (gaine en acier et tube métallique) est assurée comme pour le four n° 2 par un presse-étoupe. Un jeu de brides dont l'une est soudée sur le tube métallique

permet de comprimer par six boulons une étoupe composée de ficelle d'amiante et d'une graisse à base de graphite. L'autre extrémité du four est également fermée par un presse-étoupe muni d'une plaque de visite en acier. Le four, y compris la partie comprenant la gaine surchauffée, est rempli de carborundum. Voici le volume total des différentes zones de cet appareil pilote de laboratoire:

**Zone I:** Le volume de cette zone est de 538 cm<sup>3</sup>. Elle est destinée à la vaporisation et au préchauffage de la charge.

**Zone II:** Le volume de cette zone est de 403 cm<sup>3</sup>. Elle est destinée à produire le « choc thermique » nécessaire pour la formation des radicaux libres.

**Zone III:** Le volume de cette zone est de 959 cm<sup>3</sup>. Elle est destinée à la suite de la propagation des réactions en chaîne et aux ruptures de chaînes réactionnelles.

Le volume total du réacteur est de 2 300 cm<sup>3</sup> et le volume non occupé par les gaines de 1 900 cm<sup>3</sup>.

Le carborundum employé a un coefficient de remplissage de 60 %. Le volume du gaz dans le four rempli de carborundum est donc de 760 cm<sup>3</sup>, se répartissant comme suit:

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
| Zone I:   | 215,2 cm <sup>3</sup> . |
| Zone II:  | 161,2 cm <sup>3</sup> . |
| Zone III: | 383,6 cm <sup>3</sup> . |

#### Description de l'ensemble de l'unité pilote de laboratoire.

##### Alimentation du réacteur.

Dans un réacteur en continu l'introduction des charges doit être directe. Le système d'alimentation du réacteur a été élaboré pour l'introduction de charges liquides ou solides.

Il se compose (fig. 3) d'une cuve de décantation 1 chauffée dans le cas de charges solides, reliée à une cuve de pompage 2. La communication entre les deux cuves est assurée par un conduit comportant un système de filtrage, car les charges que nous utilisons sont souvent impures et contiennent de fines particules métalliques. Une pompe volumétrique 3 du type « Messerschmitt-Bolkow » dont le corps est chauffé électriquement, permet l'introduction de la charge dans le réacteur. L'alimentation en gaz porteur se fait au moyen de débitmètres du type rotamètre 10 munis d'un manomètre 11.

##### Principe du réacteur.

Nous avons déjà vu que le four de craquage est composé de trois parties:

- la première permet la vaporisation de la charge,
- la deuxième est constituée par la zone surchauffée, génératrice des radicaux libres,
- dans la troisième s'effectue la propagation des réactions en chaîne.

##### Dispositif récepteur.

Il est entièrement constitué d'éléments métalliques, la tubulure de sortie du four 4 est raccordée à une première tour 5 dont l'embase est constituée par un siphon 6 chauffé électriquement permettant l'écoulement continu et régulier des produits lourds et des hydrocarbures n'ayant pas réagi. Cette tour à double enveloppe permet la thermostatisation de l'ensemble, grâce à l'ébullition d'un corps pur sous la pression atmosphérique. Cette thermostatisation à température déterminée est nécessaire pour briser l'aérosol constitué par de fines particules solides entraînées dans un débit élevé de gaz.

En tête de colonne, une tuyauterie se raccorde à une seconde tour 7 munie également, à sa base, d'un siphon 8 fonctionnant sous la pression atmosphérique. Cette seconde tour est reliée à un piège. Les gaz sont dirigés ensuite vers un compteur hydraulique 9 ou vers un flacon de Mariotte. Ces deux tours sont remplies d'anneaux de Dixon en acier inoxydable.

### II. — Matières premières.

Les paraffines dures (PF 80) ont les caractéristiques principales suivantes: densité à 100°: 0,800; point de fusion: 67°; teneur en huile: 4 %; teneur en soufre: environ 50 ppm.

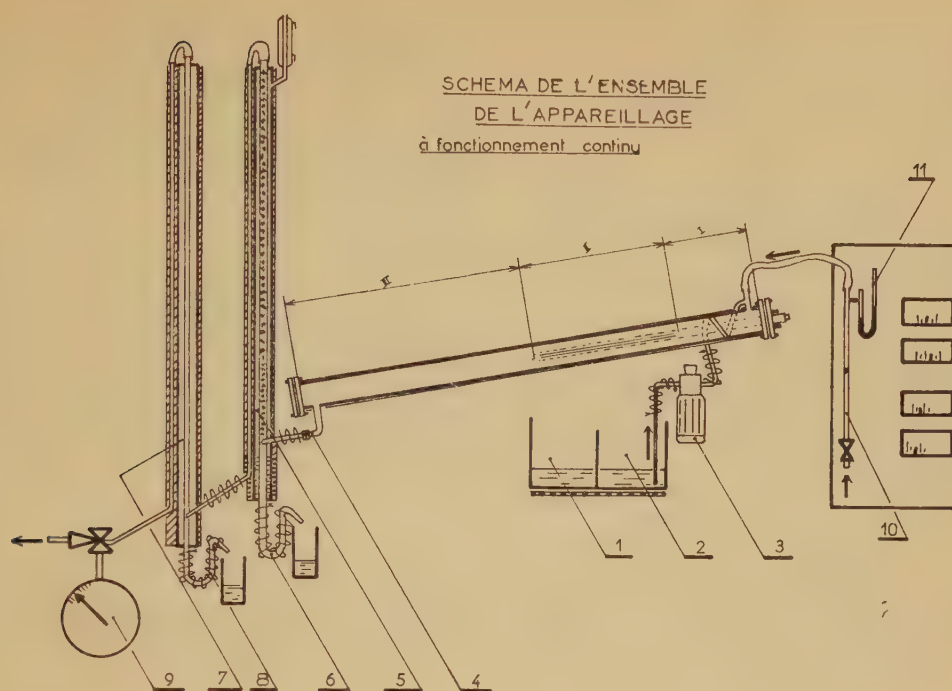


Fig. 3.

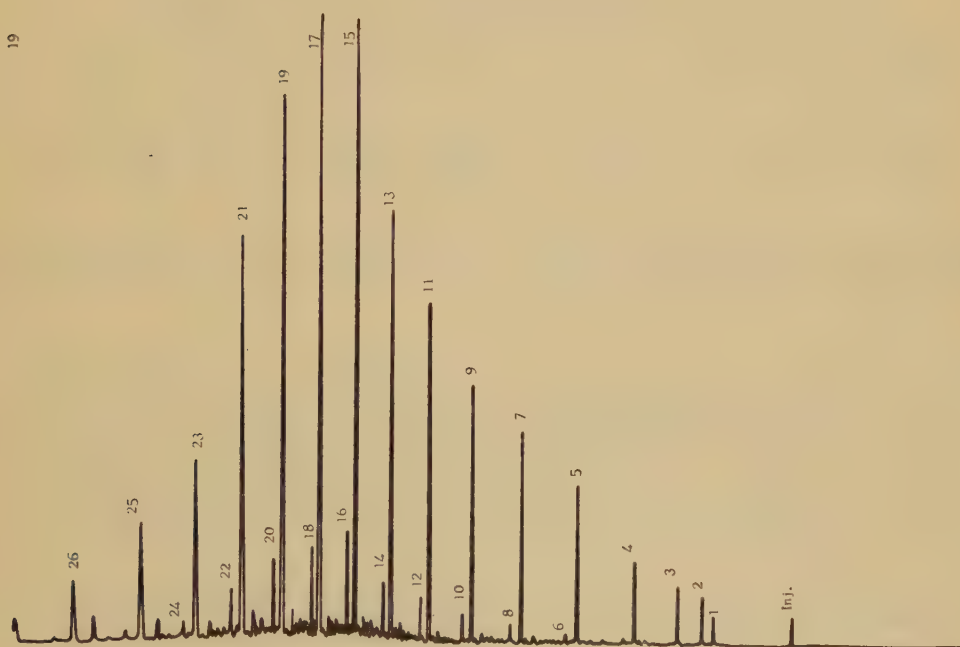


Fig. 4.

1: hexène-1; 2: heptène-1; 3: octène-4; 4: nonène-1; 5: décène-1; 6: décadiène-1,9; 7: undécène-1; 8: undécadiène-1,10; 9: dodécène-1; 10: dodécadiène-1,11; 11: tridécène-1; 12: tridécadiène-1,12; 13: étradécène-1; 14: tétradécadiène-1,13; 15: pentadécène-1; 16: pentadécadiène-1,14; 17: hexadécène-1; 18: hexadécadiène-1,15; 19: heptadécène-1; 20: heptadécadiène-1,16; 21: octodécène-1; 22: octodécadiène-1,17; 23: nonadécène-1; 24: nonadécadiène-1,18; 25: Eicosène-1; 26: heneicosène-1.

*Distillation Engler.*

Point initial: 393°; 5 % à 442°; 10 % à 467°; 30 % à 488°; 50 % à 516°; 70 % à 532°; 90 % à 561°; 95 % à 577°. Point final: 588°.

Teneur en hydrocarbures saturés normaux: 97 %.  
Le gatsch 80/95 K a les caractéristiques suivantes:

*Distillation Engler.*

Point initial: 430°; 5 % à 468°; 10 % à 482°; 30 % à 506°; 50 % à 521°; 70 % à 536°; 90 % à 562°; 95 % à 575°. Point final: 588°.

Teneur en huile: 30 %.

*Composition.*

Asphaltènes, 0 %; carbures saturés, 84 %; carbures cycliques, 14 %; soufre, 2 %.

Le mélange d' $\alpha$ -oléfinés de 15 à 18 carbonés provient de la Société Chevron et Compagnie.

a) *Produits de craquage d'un mélange de pentadécène-1, hexadécène-1, heptadécène-1 et octodécène-1.*

Les produits de craquage de ces hydrocarbures ont été analysés dans le même appareil (F 20 de Perkin-Elmer) (1), mais à l'aide d'une colonne capillaire de 0,25 mm de diamètre et 50 m de longueur, ayant comme phase stationnaire du « polyphényl-éther », car nous étions à la limite d'utilisation du polypropylène glycol et le polyéther phénolique nous permettait une température d'élution plus élevée.

C'est grâce à une programmation de 10° par mn, de 30 jusqu'à 230°, que nous avons obtenu une bonne séparation pour une durée d'analyse n'excédant pas 1 h.

b) *Produits de craquage de mélanges d'oléfinés et de paraffines lourdes.*

Nous sommes parvenus à analyser ces mélanges grâce à l'emploi d'une courte colonne semi-capillaire, spécialement mise au point dans notre laboratoire: diamètre, 0,5 mm; longueur, 20 m; phase stationnaire, « Apiezon L ».

Les conditions optimales ont été les suivantes: isothermie pendant 4 mn à 30°, programmation des températures jusqu'à 240° avec une vitesse de 10° par mn; débit du gaz porteur (azote), 2 cm<sup>3</sup> par mn; surpression, 1 kg/cm<sup>2</sup>; température d'injection, 350°; durée de l'analyse, 2 h.

La figure 4 montre un chromatogramme type de ces analyses.

## BIBLIOGRAPHIE.

(1) P. BEAUPIED et B. BLOURI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 1955.

(2) B. BLOURI et P. BEAUPIED, brevet français déposé le 19.10.70 sous le numéro provisoire 70-37660.

III. — **Analyse des produits.**

L'analyse des gaz et liquides de craquage a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (1).

N° 321. — **Étude en série as-triazine.**VIII. — **Préparations et propriétés d'oxo-3 thioxo-5 et dithioxo-3,5 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 triazines-1,2,4,**

par Jacques DAUNIS, Yehiyia GUINDO, Robert JACQUIER et Philippe VIALLEFONT.

(Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, Montpellier.)  
(Manuscrit reçu le 29.9.71.)

La synthèse et l'étude de la méthylation d'oxo-3 thioxo-5 et dithioxo-3,5 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 triazines-1,2,4 dans divers solvants par l'iodure de méthyle et le diazométhane, ont été effectuées. L'étude de la tautomérie a été réalisée par comparaison des spectres UV, IR et de RMN des différents produits préparés.

Nous avons montré dans un travail précédent (1) que la thioxo-3 oxo-5 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 triazine (\*) **6** avait en solution dans l'alcool ou le chloroforme la structure préférentielle écrite. Nous avons voulu préciser de la même façon la structure de l'oxo-3 thioxo-5 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 triazine **9** dont nous avons effectué la synthèse; pour cela, nous avons préparé les dérivés mono et diméthylés correspondants, soit par synthèse univoque, soit par méthylation par différents agents dans divers solvants.

Nous examinerons d'abord les méthodes de préparation des quelques oxo-3 thioxo-5 tétrahydro-2,3,4,5 triazines décrites dans la littérature.

L'oxo-3 thioxo-5 tétrahydro-2,3,4,5 triazine a été obtenue par FALCO, PAPPAS et HITCHINGS (2), à côté de la dithioxo-3,5 tétrahydro-2,3,4,5 triazine, par action du pentasulfure de phosphore sur la dioxo-3,5 tétrahydro-2,3,4,5 triazine. Ce procédé a été utilisé par GUT et coll.

(\*) Toutes les triazines citées dans ce mémoire sont du type triazine-1,2,4.

(3) pour préparer les méthyl-2 et méthyl-4 oxo-3 thioxo-5 tétrahydro-2,3,4,5 triazines à partir des dioxo-3,5 triazines correspondantes. Malheureusement, cette méthode conduit toujours à des mélanges, et de plus n'est pas générale, car les dioxo-3,5 tétrahydro-2,3,4,5 triazines substituées en position 6 par un groupe alkyle ou aryle ne donnent par thionation que les dithioxo-3,5 triazines correspondantes quelle que soit la quantité relative de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> utilisée (2, 4).

L'éthoxy-3 méthylmercapto-5 triazine est d'autre part préparée par action de l'éthylate de sodium et du méthane-thiol sur la dichloro-3,5 triazine (5); cette méthode est difficilement généralisable car elle se heurte à la difficulté d'obtention des dichloro-3,5 triazines.

L'hydroxy-3 méthylmercapto-5 méthyl-6 triazine a été préparée par oxydation par le permanganate de potassium de la diméthylmercapto-3,5 méthyl-6 triazine (6, 7); cette voie a jusqu'à présent été fort peu exploitée.

L'étude des différents sites de méthylation de l'oxo-3 thioxo-5 tétrahydro-2,3,4,5 triazine **1** a été abordée par GUT et PRYSTAS (8) (fig. 1); l'action de ICH<sub>3</sub> conduit







